



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 199 37 428 A 1

51 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
C 11 D 3/20  
C 11 D 17/00

21 Aktenzeichen: 199 37 428.7  
22 Anmeldetag: 7. 8. 1999  
43 Offenlegungstag: 8. 2. 2001

DE 199 37 428 A 1

71 Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

72 Erfinder:  
Menke, Ronald, 40822 Mettmann, DE; Praus, Gerd,  
47807 Krefeld, DE; Ditze, Alexander, Dr., 40599  
Düsseldorf, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
zu ziehende Druckschriften:

DE 197 14 657 C1  
DE 198 51 426 A1  
DE 198 41 146 A1  
DE 197 58 183 A1  
DE 197 58 181 A1  
DE 197 58 180 A1  
DE 197 58 178 A1  
DE 197 58 177 A1  
DE 197 58 176 A1  
DE 197 58 175 A1  
DE 197 58 173 A1

DE 197 58 171 A1  
DE 197 09 411 A1  
DE 43 19 577 A1  
DE 43 18 902 A1  
DE 39 31 129 A1  
DE 38 25 217 A1  
US 33 83 321  
EP 08 63 200 A2  
EP 07 37 738 A2  
EP 07 16 144 A2  
EP 06 20 627 A1  
EP 03 40 589 A1  
WO 98 45 400 A3  
WO 98 45 400 A1  
WO 97 29 175 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Reinigungs- und Waschmittelformkörper

57 Ein oder mehrere Polyalkylenglykole werden zur Verbesserung der Feuchtigkeitsstabilität von Reinigungs- und Waschmittelformkörpern verwendet und sind in Reinigungs- und Waschmittelformkörpern enthalten, ausgenommen Formkörper, die (i) mit einem Polyethylenglykol der Molmasse 1500 beschichtete Tensid- und Builderteilchen enthalten oder (ii) unter Einsatz von 5 bis 20 Gew.-% eines amorphen übertrockneten Silikats, (iii) unter Einsatz von 1 bis 15 Gew.-% Wasser oder wäßrigen Lösungen oder (iv) durch Kompaktierung einer partikulären Waschmittelzusammensetzung mit einem darin verteilten Bindemittel bei einer Temperatur von mindestens 28 C, aber unterhalb des Schmelzpunktes des Bindemittels von 35 bis 90 C hergestellt werden. In einem Verfahren zur Herstellung eines Reinigungs- und Waschmittelformkörpers wird eine teilchenförmige Reinigungs- bzw. Waschmittelzusammensetzung mit einem oder mehreren darin verteilten Polyalkylenglykolen unterhalb einer Temperatur von 28 C kompaktiert. Ein oder mehrere Reinigungs- und Waschmittelformkörper, enthaltend Polyalkylenglykol, können mit einem den oder die Reinigungs- und Waschmittelformkörper enthaltenden Verpackungssystem kombiniert werden, wobei das Verpackungssystem eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von 0,1 g/m<sup>2</sup>/Tag bis weniger als 20 g/m<sup>2</sup>/Tag aufweist, wenn das Verpackungssystem bei 23 C und einer relativen Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% gelagert wird. Die Reinigungs- und Waschmittelformkörper werden zum ...

DE 199 37 428 A 1

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Polyalkylenglykolen zur Verbesserung der Feuchtigkeitsstabilität von Reinigungs- und Waschmittelformkörpern sowie bestimmte Reinigungs- und Waschmittelformkörper mit verbesserter Feuchtigkeitsstabilität, enthaltend Polyalkylenglykole. Solche Wasch- und Reinigungsmittelformkörper umfassen beispielsweise Waschmittelformkörper für das Waschen von Textilien, Reinigungsmittelformkörper für das maschinelle oder manuelle Geschirrspülen oder die Reinigung harter Oberflächen, Bleichmittelformkörper zum Einsatz in Wasch- oder Geschirrspülmaschinen, Wasserenthärtungsformkörper, Fleckensalztabletten oder Toilettenreinigungsformkörper.

Reinigungs- und Waschmittelformkörper der genannten Produktklassen sind im Stand der Technik breit beschrieben und erfreuen sich beim Verbraucher wegen der einfachen Dosierung zunehmender Beliebtheit. Tablettierte Wasch- und Reinigungsmittel haben gegenüber pulverförmigen oder flüssigen Produkten eine Reihe von Vorteilen: Sie sind einfacher zu dosieren und zu handhaben und haben aufgrund ihrer kompakten Struktur Vorteile bei der Lagerung und beim Transport. Es existiert daher ein äußerst breiter Stand der Technik zu Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, der sich auch in einer umfangreichen Patentliteratur niederschlägt.

WC-Reiniger in Tablettenform, die Säuren und Tenside enthalten, sind hinreichend bekannt. Zur schnelleren Auflösung und Verteilung der Wirksubstanzen im WC enthalten diese Mittel bevorzugt Natriumcarbonat und/oder Natriumbicarbonat als Sprudelkomponente.

Bekanntermaßen sind derartige Formulierungen äußerst feuchtigkeitsempfindlich, so daß aufwendig, wasserdampfdichte Verpackungssysteme und/oder zusätzliche Trockenmittel zur Gewährleistung der Lagerbeständigkeit notwendig sind.

EP 0 522 766 A (Unilever) offenbart Tabletten aus einer kompaktierten teilchenförmigen Waschmittelzusammensetzung, enthaltend Tenside, Gerüststoffe sowie optional weitere Waschmittelbestandteile, die wenigstens in einem diskreten Bereich nur Teilchen mit einer Größe von mindestens 200 µm und einem nicht mehr als 700 µm umfassenden Größenbereich aufweisen sowie (i) mit einem Polyethylenglykol der Molmasse 1.500 beschichtete Tensid- und Builderteilchen enthalten.

DE 197 09 411 (Henkel KGaA) offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Waschmittelformkörpern, enthaltend Tenside, Gerüststoffe sowie optional weitere Waschmittelbestandteile, durch Verpressen einer teilchenförmigen Waschmittelzusammensetzung, bei dem zur Herstellung der Formkörper 0,5 bis 10 Gew.-% Polyethylenglykol sowie (ii) 5 bis 20 Gew.-% eines amorphen überrockneten Silikats und (iii) 1 bis 15 Gew.-% Wasser oder wäßrige Lösungen, jeweils bezogen auf das Gewicht des entstehenden Formkörpers, eingesetzt werden.

EP 0 711 828 A (Unilever) offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Waschmittelformkörpern, enthaltend Tenside, Gerüststoffe sowie optional weitere Waschmittelbestandteile, (iv) durch Kompaktierung einer partikulären Waschmittelzusammensetzung mit einem darin verteilten Bindemittel bei einer Temperatur von mindestens 28°C, aber unterhalb des Schmelzpunktes des Bindemittels von 35 bis 90°C hergestellt werden. Bei dem Bindemittel kann es sich u. a. um Polyethylenglykole, beispielsweise Polyethylenglykole mit einer Molmasse von 1.500, 4.000 oder 6.000.

Eine die Feuchtigkeitsstabilität von Reinigungs- und Waschmittelformkörpern verbessernde Wirkung von Polyethylenglykolen ist aus dem Stand der Technik jedoch nicht bekannt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, die Feuchtigkeitsstabilität von Reinigungs- und Waschmittelformkörpern zu verbessern.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines oder mehrerer Polyalkylenglykole zur Verbesserung der Feuchtigkeitsstabilität von Reinigungs- und Waschmittelformkörpern.

Zweiter Gegenstand der Erfindung ist ein Reinigungs- und Waschmittelformkörper, enthaltend ein oder mehrere Polyalkylenglykole, ausgenommen Formkörper, die

- (i) mit einem Polyethylenglykol der Molmasse 1.500 beschichtete Tensid- und Builderteilchen enthalten oder
- (ii) unter Einsatz von 5 bis 20 Gew.-% eines amorphen überrockneten Silikats,
- (iii) unter Einsatz von 1 bis 15 Gew.-% Wasser oder wäßrigen Lösungen oder
- (iv) durch Kompaktierung einer partikulären Waschmittelzusammensetzung mit einem darin verteilten Bindemittel bei einer Temperatur von mindestens 28°C, aber unterhalb des Schmelzpunktes des Bindemittels von 35 bis 90°C hergestellt werden.

Dritter Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Reinigungs- und Waschmittelformkörpers durch Kompaktierung einer teilchenförmigen Reinigungs- bzw. Waschmittelzusammensetzung mit einem oder mehreren darin verteilten Polyalkylenglykolen unterhalb einer Temperatur von 28°C.

Vierter Gegenstand der Erfindung ist eine Kombination aus einem oder mehreren Reinigungs- und Waschmittelformkörpern, enthaltend Polyalkylenglykol, und einem den oder die Reinigungs- und Waschmittelformkörper enthaltenden Verpackungssystem, wobei das Verpackungssystem eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von 0,1 g/m<sup>2</sup>/Tag bis weniger als 20 g/m<sup>2</sup>/Tag aufweist, wenn das Verpackungssystem bei 23°C und einer relativen Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% gelagert wird.

Fünfter Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines oder mehrerer erfindungsgemäßer Reinigungs- und Waschmittelformkörper nach einem der vorstehenden Formkörperansprüche zum Toilettenreinigen, Entkalken, Reinigen harter Oberflächen, Handgeschirrspülen, Maschinengeschirrspülen, Bleichen, Fleckentfernen, Waschen und/oder Wasserenthärten. Bevorzugt ist die Verwendung zum Reinigen von Spültoiletten, insbesondere im Bereich des unten in der Toilette stehenden Wassers, zum Entkalken von Haushaltsgeräten, insbesondere Kaffeemaschinen oder Wasserkochen, zum Reinigen harter Oberflächen im Haushaltsbereich, insbesondere Fußböden sowie Oberflächen im Küchen- und Badezimmer- bzw. Toilettenbereich, zum Handgeschirrspülen, zum Maschinengeschirrspülen, zum Bleichen, Fleckentfernen bzw. Waschen von textilen Gegenständen und Oberflächen, insbesondere von Bekleidung, Tischwäsche, Bettwäsche, Polstermöbeln, Gardinen bzw. Vorhängen und Teppichen bzw. Teppichböden sowie im Autoinnenraum, und/oder

zum Wasserenthärten in Waschmaschinen.

Ein besonderer Vorteil der Erfindung besteht darin, daß die Verbesserung der Feuchtigkeitsstabilität nicht auf Kosten anderer Eigenschaften der Reinigungs- und Waschmittelformkörper erfolgt, d. h. die übrigen Eigenschaften durch die Polyalkylenglykole nicht in nachteiliger Weise beeinflusst werden. Dies geht auch aus den nachfolgend beschriebenen Beispielen hervor.

Die nachfolgende Beschreibung der Erfindung gilt – soweit nicht ausdrücklich anders ausgeführt – jeweils für alle Gegenstände der Erfindung, d. h. beispielsweise sowohl für die erfindungsgemäße Verwendung als auch für den erfindungsgemäßen Reinigungs- und Waschmittelformkörper, auch wenn nicht auf jeden Gegenstand der Erfindung explizit Bezug genommen wird.

Molmassen sind als einheitslose relative Molmassen angegeben, wobei die Molmassen von Polymeren, insbesondere die Molmassen der höheren Polyalkylenglykole, mittlere relative Molmassen darstellen.

Mengen bzw. Gehalte sind – soweit nicht ausdrücklich anders ausgeführt – in Gew.-%, bezogen auf den Reinigungs- und Waschmittelformkörper, angegeben. Hierbei bedeuten unterschiedlich bevorzugte Mengenbereiche wie "vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 5 Gew.-%" zugleich unterschiedlich bevorzugte Unter- und Obergrenzen, d. h. "vorzugsweise mindestens 0,1 Gew.-%, insbesondere mindestens 1 Gew.-%, aber nicht mehr als 10 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 5 Gew.-%", und bedeuten dementsprechend auch, daß die Mengenbereiche 0,1 bis 5 Gew.-% und 1 bis 10 Gew.-% gegenüber 0,1 bis 10 Gew.-% bevorzugt sind.

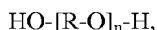
Stoffe, die auch als Inhaltsstoffe von kosmetischen Mitteln dienen, werden nachfolgend ggf. gemäß der International Nomenclature Cosmetic Ingredient (INCI)-Nomenklatur bezeichnet. Chemische Verbindungen tragen eine INCI-Bezeichnung in englischer Sprache, pflanzliche Inhaltsstoffe werden ausschließlich nach Linné in lateinischer Sprache aufgeführt, sogenannte Trivialnamen wie "Wasser", "Honig" oder "Meersalz" werden ebenfalls in lateinischer Sprache angegeben. Die INCI-Bezeichnungen sind dem International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook – Seventh Edition (1997) zu entnehmen, das von The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association (CTFA), 1101 17th Street, NW, Suite 300, Washington, DC 20036, USA, herausgegeben wird und mehr als 9.000 INCI-Bezeichnungen sowie Verweise auf mehr als 37.000 Handelsnamen und technische Bezeichnungen einschließlich der zugehörigen Distributoren aus über 31 Ländern enthält. Das International Cosmetic Ingredient Dictionary and Hand book ordnet den Inhaltsstoffen eine oder mehrere chemische Klassen (Chemical Classes), beispielsweise Polymeric Ethers, und eine oder mehrere Funktionen (Functions), beispielsweise Surfactants – Cleansing Agents, zu, die es wiederum näher erläutert und auf die nachfolgend ggf. ebenfalls Bezug genommen wird.

#### Polyalkylenglykole

Polyalkylenglykole (Polyglykole, Polyglykoether; INCI Chemical Class: Polymeric Ethers) sind bekannte, überwiegend lineare, z. T. aber auch verzweigte Polyether, bei denen es sich um Polymere mit endständigen Hydroxy-Gruppen handelt. Die Polyalkylenglykole mit höheren Molmassen sind polymolekular, d. h. sie bestehen aus Kollektiven von Makromolekülen mit unterschiedlichen Molmassen.

Polyalkylenglykole werden erfindungsgemäß in einer Menge von üblicherweise 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 7 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Die im Reinigungs- und Waschmittelformkörper enthaltene Menge an Polyalkylenglykolen wird vorzugsweise so gewählt, daß sie in der den Reinigungs- und Waschmittelformkörper aufnehmenden Wassermenge – bei mehr als einem durch die Wassermenge aufzunehmenden Reinigungs- und Waschmittelformkörper in der entsprechenden Wasserteilmenge – vollständig löslich ist. Die maximal lösliche Menge wird dabei sowohl durch die Löslichkeit des Polyalkylenglykols in Wasser bestimmt als auch durch besagte Wassermenge bzw. Wasserteilmenge, die von der jeweiligen Anwendung des oder der Reinigungs- oder Waschmittelformkörper abhängt. Beide Größen sind entweder bekannt oder durch einfache Versuche zu ermitteln.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind lineare oder verzweigte, insbesondere lineare, Polyalkylenglykole der allgemeinen Formel



in der R für  $(\text{CH}_2)_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$  und/oder für  $(\text{CH}_2)_4$  und n für Werte von 2 bis über 100.000 stehen und die durch ringöffnende Polymerisation von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Tetrahydrofuran herstellbar sind. Es sind dies im einzelnen die Polyethylenglykole mit  $\text{R} = (\text{CH}_2)_2$ , die Polypropylenglykole mit  $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ , die Polytetrahydrofurane mit  $\text{R} = (\text{CH}_2)_4$  und die Copolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Tetrahydrofuran.

Im Rahmen einer besonderen Ausführungsform der Erfindung bevorzugte Polyalkylenglykole haben einen Schmelzpunkt oberhalb der während der Herstellung des Reinigungs- und Waschmittelformkörpers vorherrschenden Temperatur, vorzugsweise oberhalb einer Raumtemperatur von etwa 21°C, insbesondere oberhalb 23°C und besonders bevorzugt von mindestens 28°C. Der Schmelzpunkt homologer homopolymerer Polyalkylenglykole nimmt in der Regel mit wachsender Molmasse sowie enger werdender Molmassenverteilung zu. Zusätzlich nimmt der Schmelzpunkt copolymerer Polyalkylenglykole in der Regel mit wachsendem Sauerstoffanteil zu, beispielsweise im Falle der Copolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid in der Regel mit wachsendem Polyethylenglykol-Anteil. Schließlich nimmt der Schmelzpunkt der Polypropylenglykole in der Regel mit zunehmender Taktizität (Stereoregularität) zu.

#### Polyethylenglykole

Erfindungsgemäß geeignet sind Polyethylenglykole (PEG) mit einer mittleren relativen Molmasse von 800 bis 100.000, üblicherweise 1.000 bis 80.000, vorzugsweise 1.500 bis 70.000 und insbesondere 2.000 bis 60.000.

Niedermolekulare PEG mit Molmassen unterhalb 800 sind klare, im wesentlichen farblose Flüssigkeiten und daher erfindungsgemäß weniger geeignet. Ab einer Molmasse von etwa 800 werden PEG teilweise kristalline Feststoffe. Mit

weiter zunehmender Molmasse werden PEG über weiche Wachse bei Molmassen von etwa 1.000 bis 2.000 zu harten Wachsen bei Molmassen bis etwa 20.000 und darüber. Hochmolekulare PEG mit Molmassen über 100.000 sind schließlich harte Thermoplaste und daher erfindungsgemäß weniger geeignet.

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung werden ein oder mehrere Polyethylenglykole mit einer Molmasse von mindestens 3.000, vorzugsweise 4.000 bis 50.000, insbesondere 6.000 bis 40.000, besonders bevorzugt 8.000 bis 30.000 und äußerst bevorzugt 10.000 bis 20.000 eingesetzt. Reinigungs- und Waschmittelformkörper gemäß dieser Ausführungsform sind besonders feuchtigkeitsstabil, wobei die Feuchtigkeitsstabilität im Vergleich zu den Reinigungs- und Waschmittelformkörpern mit Polyethylenglykol einer Molmasse von weniger als 3.000 nochmals merklich verbessert ist.

Für Polyethylenglykole existieren verschiedene Nomenklaturen, die zu Verwirrungen führen können. Technisch gebräuchlich ist die Angabe des mittleren relativen Molgewichts im Anschluß an die Angabe "PEG", so daß "PEG 200" ein Polyethylenglykol mit einer relativen Molmasse von ca. 190 bis ca. 210 charakterisiert.

Gemäß INCI-Nomenklatur wird das Kurzzeichen PEG mit einem Bindestrich versehen und folgt direkt auf den Bindestrich eine Zahl, die der Zahl  $n$  in der obigen allgemeinen Formel entspricht, wobei in Vielfachen von Tausend die drei Nullen "000" durch den Buchstaben "M" ersetzt werden, beispielsweise PEG-7M für einen PEG mit der Molmasse 7.000.

Kommerziell erhältliche Polyethylenglykole mit einer Molmasse unterhalb von 3.000 sind beispielsweise PEG 800/PEG-18, PEG-20, PEG 1000, PEG 1200, PEG 1500/PEG-32, PEG-40, PEG 2000, PEG-55 und PEG-60, wobei die Bezeichnungen gemäß den beiden Nomenklaturen für einander entsprechende Polyethylenglykole durch das Zeichen "/" getrennt nebeneinander gestellt sind.

Kommerziell erhältliche Polyethylenglykole mit einer Molmasse von 3.000 bis 88.000 sind beispielsweise PEG 3000, PEG 3350/PEG-75, PEG 4000/PEG-90, PEG 4500/PEG-100, PEG 4600, PEG 6000/PEG-135, PEG 7000, PEG-150, PEG 8000/PEG-180, PEG 9000/PEG-200, PEG 10000/PEG-240, PEG 12000, PEG 14000, PEG 15000/PEG-350, PEG-400, PEG 20000, PEG 35000, PEG 50000 und PEG-2M, wobei die Bezeichnungen gemäß den beiden Nomenklaturen für einander entsprechende Polyethylenglykole durch das Zeichen "/" getrennt nebeneinander gestellt sind.

Die kommerziell erhältlichen Polyethylenglykole sind beispielsweise unter den Handelsnamen Carbowax® 8000 (Union Carbide), Emkapol® 6000 und Renex® PEG 3350 (ICI), Lipoxol® (DEA), Polyglykol® E 4500 (Dow), Pluracol® E8000, Pluriol® E12000 und Lutrol® E4000 (BASF) verfügbar sowie den entsprechenden Handelsnamen mit anderen Zahlen, die jeweils die Molmasse des Polyethylenglykols angeben. Bezugsquellen für die auch als kosmetische Inhaltsstoffe dienenden gemäß INCI bezeichneten Polyethylenglykole sind dem International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook zu entnehmen. Auch die Firma Clariant vertreibt Polyethylenglykole, z. B. PEG 10000 bis PEG 35000.

#### Polypropylenglykole

Polypropylenglykole (PPG) sind über einen breiten Molmassenbereich klare, nahezu farblose Flüssigkeiten oder amorphe bzw. kristalline Feststoffe, wobei erstere erfindungsgemäß weniger geeignet sind. Die zuvor beschriebene INCI-Nomenklatur wird analog auch zur Bezeichnung von Polypropylenglykolen verwendet.

Flüssige, viskose Polyalkylenglykole weisen gewöhnlich Molmassen von 250 (PEG-4) bis 4.000 (PEG-69) auf, deren niedermolekulare Vertreter mit Wasser mischbar sind, während die höhermolekularen PPG weniger wasserlöslich sind. Die Polypropylenglykole entstehen durch Ringöffnungspolymerisation von Propylenoxid. Sie sind als amorphe oder stereoreguläre Polymere herstellbar, wobei Taktizität (Stereoregularität) zu den bevorzugten kristallinen PPG führt.

Die Molmassen der Polypropylenglykole liegen erfindungsgemäß üblicherweise im Bereich von ca. 2.000 bis 100.000, vorzugsweise im Bereich von 4.000 bis 50.000, insbesondere von 6.000 bis 40.000, besonders bevorzugt von 8.000 bis 30.000 und äußerst bevorzugt von 10.000 bis 20.000.

Polypropylenglykole sind gewöhnlich als Di- und Trihydroxy-PEG in einem breiten Molmassenbereich erhältlich. Die dritte Hydroxygruppe stammt dabei vom Polymerisationsinitiator, wenn beispielsweise Glycerin als Initiator für Polypropylenglykole eingesetzt wird, dessen drei Hydroxygruppen bei der Polymerisation reagieren und so zu verzweigten Trihydroxy-PEG führen.

#### Polytetrahydrofurane

Die Polytetrahydrofurane (PTHF) werden auch als Tetramethylenglykole, Polytetramethylenglykolether oder Polytetramethylenoxide bezeichnet und sind durch kationische Polymerisation (Ringöffnungspolymerisation) von Tetrahydrofuran bei Temperaturen unterhalb 83°C zugängliche Polyalkylenether.

PTHF sind streng lineare Polyetherdiole, die in technischen Verfahren unter Verwendung von rauchender Schwefelsäure oder Fluorschwefelsäure als Katalysatoren hergestellt werden. Die Molmassen der PTHF, die Werte bis zu mehreren Millionen erreichen können, liegen erfindungsgemäß üblicherweise im Bereich von ca. 650 bis 100.000, vorzugsweise im Bereich von 1.000 bis 50.000, insbesondere von 1.400 bis 30.000, besonders bevorzugt von 2.900 bis 20.000 und äußerst bevorzugt von 4.500 bis 10.000.

PTHF sind bei Raumtemperatur Flüssigkeiten oder niedrigschmelzende Feststoffe von gewöhnlich kristalliner Natur. Die Konsistenz der PTHF nimmt mit steigender Molmasse von ölig über wachsartig bis fest zu. Amorphe PTHF mit Molmassen über 100.000 sind Kautschuk-artige Produkte. Teilkristalline PTHF schmelzen bei ca. 43°C. Niedermolekulare PTHF sind in Wasser löslich.

Kommerziell erhältlich sind beispielsweise Polytetrahydrofurane mit Molmassen von 650, 1.000, 1.400, 2.000, 2.900 und 4.500. Die kommerziell erhältlichen Polytetrahydrofurane sind beispielsweise unter den Handelsnamen Polytetrahydrofuran 650 oder PolyTHF® 4500 (BASF), Terathane® 2900 oder Teracol® 1000 (Du Pont) und Polymeg® 2000 (Quaker Oats) verfügbar sowie den entsprechenden Handelsnamen mit anderen Zahlen, die jeweils die Molmasse des Polyethy-

lenglykols angegeben.

### Copolymere

Bei den Copolymeren handelt es sich vorzugsweise um statistische Copolymere und insbesondere um Blockcopolymere aus Ethylen- und Propylenoxid, Ethylenoxid und Tetrahydrofuran, Propylenoxid und Tetrahydrofuran oder Ethylenoxid, Propylenoxid und Tetrahydrofuran, bevorzugt aus Ethylen- und Propylenoxid, besonders bevorzugt um Blockcopolymere aus Ethylen- und Propylenoxid. Die Molmassen der Copolymere liegen erfindungsgemäß üblicherweise im Bereich von ca. 2.000 bis 100.000, vorzugsweise im Bereich von 3.000 bis 50.000, insbesondere von 4.000 bis 40.000, besonders bevorzugt von 6.000 bis 30.000 und äußerst bevorzugt von 8.000 bis 20.000.

Erfindungsgemäß bevorzugte statistische Copolymere aus a Ethylen- und b Propylenoxideinheiten sind beispielsweise folgende gemäß International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook als PEG/PPG-a/b bezeichnete Copolymere (Molmasse), wobei a und b Mittelwerte darstellen: PEG/PPG-125/30 Copolymer (7300), PEG/PPG-150/30 Copolymer (8400) und PEG/PPG-300/55 Copolymer (16400).

Erfindungsgemäß bevorzugte Blockcopolymere aus Ethylen- und Propylenoxid genügen der Formel  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_y(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$ , in der x und x' für Mittelwerte von 2 bis 130 und z für Mittelwerte von 15 bis 67 stehen, und werden mit dem internationalen Freinamen Poloxamer bezeichnet, der auch im International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook verwendet wird. Jedes Poloxamer ist durch eine dreistellige Nummer gekennzeichnet. Die ersten beiden Ziffern geben multipliziert mit 100 die durchschnittliche Molmasse des Polypropylen-glykol-Anteils und die letzte Ziffer multipliziert mit 10 den Polyethylenglykol-Anteil in Gew.-% an, der 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 30 Gew.-%, insbesondere mindestens 40 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-%, äußerst bevorzugt mindestens 60 Gew.-%, beispielsweise 70 oder 80 Gew.-%, beträgt. Die Herstellung der Poloxamere erfolgt zweistufig, wobei zunächst Propylenoxid kontrolliert an Propylenglykol addiert und der erhaltene Polypropylenglykolblock durch anschließende Addition von Ethylenoxid von zwei Polyethylenglykolblöcken eingefasst wird.

Besonders bevorzugte Blockcopolymere sind beispielsweise folgende Poloxamer-Typen (x, y, x'; Molmasse; z. T. Schmelzpunkt): Poloxamer 185 (19, 30, 19; 3500; 27), Poloxamer 215 (24, 35, 24; 4150; 34), Poloxamer 234 (22, 39, 22; 4200), Poloxamer 284 (21, 47, 21; 4600), Poloxamer 235 (27, 39, 27; 4650; 29), Poloxamer 333 (20, 54, 20; 4900; 30), Poloxamer 108 (46, 16, 46; 4950; 48), Poloxamer 402 (13, 67, 13; 5000; 20), Poloxamer 403 (21, 67, 21; 5750; 31), Poloxamer 334 (31, 54, 31; 5900; 32), Poloxamer 335 (38, 54, 38; 6500; 30), Poloxamer 217 (52, 35, 52; 6600; 48), Poloxamer 237 (62, 39, 62; 7700; 49), Poloxamer 188 (75, 30, 75; 8350; 52), Poloxamer 238 (97, 39, 97; 11400; 54), Poloxamer 407 (98, 67, 98; 12600; 56), Poloxamer 288 (122, 47, 122; 13000; 58) und Poloxamer 338 (128, 54, 128; 14600; 57).

Kommerziell sind die Poloxamere unter den Handelsnamen Pluronic® und Synperonic® PE erhältlich, den ein Buchstabe aus der Gruppe L, P und F sowie eine zwei- oder dreistellige Zahl nachgestellt ist. Dabei ist die letzte Ziffer mit der letzten Ziffer der Poloxamernomenklatur identisch und ergeben die davorstehenden ein- oder zweistelligen Zahlen multipliziert mit 300 die ungefähre Molmasse des Polypropylenglykol-Anteils bzw. mit 3 multipliziert in etwa die aus den ersten beiden Ziffern der Poloxamernomenklatur-Nummer gebildeten Zahl, d. h. entsprechen 3, 4, 6, 7, 8, 9, 10 und 12 in dieser Reihenfolge den zweistelligen Zahlen 10, 12, 18, 21, 23, 28, 33 und 40 am Anfang der Nummer gemäß der Poloxamernomenklatur. Die Buchstaben unterscheiden flüssige (L), pastöse (P) und feste (F) Poloxamere. So ist beispielsweise das Poloxamer 238 als Pluronic® F 88 und Synperonic® PE F 88 erhältlich.

Eine weitere Klasse geeigneter Blockcopolymere aus Ethylen- und Propylenoxid genügen der Formel  $\text{HO}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_y(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_y\text{H}$ . Hier wird ein Polyethylenglykolblock von zwei Polypropylen-glykolblöcken eingerahmt, während bei den Poloxameren ein Polypropylenglykolblock von zwei Polyethylenglykolblöcken eingefasst wird. Die Herstellung erfolgt wiederum zweistufig, wobei zunächst Ethylenoxid kontrolliert an Ethylenglykol addiert und der erhaltene Polyethylenglykolblock durch anschließende Addition von Propylenoxid von zwei Polypropylenglykolblöcken eingefasst wird.

Kommerziell erhältlich sind diese Blockcopolymere wie die Poloxamere unter dem Handelsnamen Pluronic® (BASF), dem jeweils ein alphanumerischer Code aus drei Ziffern und dem zwischen die zweite und dritte Ziffer geschobenen Buchstaben R folgt. Die Bedeutung der Ziffern ist mit der Bedeutung im Rahmen der Poloxamernomenklatur identisch. Der eingeschobene Buchstabe R (für engl. reverse) deutet auf die im Vergleich zu den Poloxameren invertierte Struktur hin. Bevorzugte Vertreter dieser Klasse sind die folgenden Pluronic®-Typen (Molmasse; Schmelzpunkt): Pluronic® 17R4 (2650; 18), Pluronic® 22R4 (3350; 24), Pluronic® 25R4 (3600; 25), Pluronic® 31R4 (4150; 24), Pluronic® 25R5 (4250; 30), Pluronic® 10R8 (4550; 46), Pluronic® 17R8 (7000; 53), Pluronic® 25R8 (8550; 54).

### Weitere Inhaltsstoffe

Neben den erfindungswesentlichen Polyalkylenglykolen enthalten die Reinigungs- und Waschmittelformkörper einen oder mehrere in Reinigungs- und Waschmitteln bzw. Reinigungs- und Waschmittelformkörpern übliche weitere Inhaltsstoffe. Art und Menge des oder der weiteren Inhaltsstoffe richten sich dabei in üblicher Weise nach der Zweckbestimmung des Reinigungs- und Waschmittelformkörpers.

Die weiteren Inhaltsstoffe erfüllen eine oder mehrere Primärfunktionen und/oder eine oder mehrere Sekundärfunktionen. Die Primärfunktionen dienen der eigentlichen Reinigungs- bzw. Waschwirkung des Reinigungs- und Waschmittelformkörpers sowie dessen anwendungsseitiger Handhabbarkeit, beispielsweise den Desintegrationseigenschaften. Die Sekundärfunktionen dienen der Herstellung des Reinigungs- und Waschmittelformkörpers sowie dessen bereitstellungs-seitiger Handhabbarkeit, beispielsweise der Bruchfestigkeit. Weitere Inhaltsstoffe mit Sekundärfunktion werden auch als Tablettierungshilfsmittel oder Tablettierungshilfsstoffe bezeichnet. Eine klare Trennung in weitere Inhaltsstoffe mit reiner Primärfunktion und solche mit reiner Sekundärfunktion ist dabei nicht immer möglich, da oft Primär- und Sekundärfunk-

tionen zugleich erfüllt werden. Insbesondere die weiteren Inhaltsstoffe mit Sekundärfunktion können ggf. mehrere Eigenschaften in sich vereinigen.

- Aufgrund ihrer Primärfunktion wichtige weitere Inhaltsstoffe sind Desintegrationshilfsmittel, Tenside, Bleichmittel und Gerüststoffe sowie Korrosionsinhibitoren, Soil Release-Verbindungen, Enzyme, soil repellents, optische Aufheller, Farb- und Duftstoffe sowie antimikrobiellen Wirkstoffe. Wegen ihrer Sekundärfunktion bedeutsame weitere Inhaltsstoffe sind Füllstoffe, Trenn- bzw. Gleitmittel, Bindemittel und Abpuderungsmittel. Diese weiteren Inhaltsstoffe werden nachfolgend beschrieben.

- Dem Fachmann wird es hierbei keine Schwierigkeiten bereiten, die einzelnen Komponenten und ihre Mengengehalte abhängig vom Verwendungszweck der Reinigungs- und Waschmittelformkörper auszuwählen. So wird beispielsweise eine Universalwaschmitteltablette höhere Mengen an Tensid(en) enthalten, während bei einer Bleichmitteltablette auf deren Einsatz eventuell sogar ganz verzichtet werden kann.

#### Desintegrationshilfsmittel

- Um den Zerfall hochverdichteter Reinigungs- und Waschmittelformkörper zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, sogenannte Tablettsprengmittel, in diese einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen. Unter Tablettsprengmitteln bzw. Zerfallsbeschleunigern werden gemäß Römpf (9. Auflage, Bd. 6, S. 4440) und Voigt "Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie" (6. Auflage, 1987, S. 182–184) Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder Magensaft und für die Freisetzung der Pharmaka in resorbierbarer Form sorgen.

- Diese Stoffe, die auch aufgrund ihrer Wirkung als "Spreng"mittel bezeichnet werden, vergrößern bei Wasserzutritt ihr Volumen, wobei einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), andererseits auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen läßt. Als desintegrationsfördernde Systeme werden in Reinigungs- und Waschmittelformkörpern oft auch sogenannte "Brausesysteme" eingesetzt. Ein altbekanntes Brausesystem sind Carbonat/Citronensäure-Systeme. Quellende Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginat oder Casein-Derivate.

#### Brausesysteme

- Ein Brausesystem besteht aus einer Kombination von zwei oder mehr Stoffen, die bei Wasserkontakt ein Gas wie Kohlendioxid oder Sauerstoff freisetzen. Bevorzugte Brausesysteme bestehen aus einer oder mehreren sauren Komponenten und einer oder mehreren Kohlendioxidquellen.

- Geeignete saure Komponenten sind beispielsweise organische Säuren, insbesondere – ggf. Hydroxygruppen tragende – Oligocarbonsäuren wie die Di- und Tricarbonsäuren, beispielsweise Bernsteinsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Weinsäure und insbesondere Citronensäure, sowie saure Salze mehrwertiger anorganischer oder organischer Säuren, z. B. Kaliumdihydrogenphosphat oder Natriumhydrogensulfat, und Amidoschwefelsäure ( $\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{OH}$ ; veraltet: Amidosulfonsäure, Sulfamin- oder Sulfamidsäure). Als  $\text{CO}_2$ -freisetzende Komponenten eignen sich insbesondere die Salze der Kohlensäure, d. h. Carbonate und Hydrogencarbonate sowie deren Mischungen, die vor allem als Alkali- und Erdalkalimetallsalze eingesetzt werden.

- Besonders bevorzugte saure Komponenten sind Amidoschwefelsäure, Citronensäure und Natriumhydrogensulfat sowie deren Mischungen. Bevorzugte Mischungen bestehen aus Amidoschwefelsäure und Citronensäure, vorzugsweise in einem Gewichtsverhältnis Amidoschwefelsäure zu Citronensäure von 100 zu 1 bis 1 zu 100, insbesondere von 50 zu 1 bis 1 zu 20, besonders bevorzugt von 20 zu 1 bis 1 zu 10, äußerst bevorzugt von 13 zu 1 bis 10 zu 1 oder von 2 zu 1 bis 1 zu 2, beispielsweise 12 zu 1 oder 11 zu 1 oder 1 zu 1. Die Mischungen aus Amidoschwefelsäure und Citronensäure werden bevorzugt als alleinige saure Komponente des Brausesystems eingesetzt, können aber auch mit Natriumhydrogencarbonat und/oder einer oder mehreren weiteren Säurekomponenten kombiniert werden.

- Besonders bevorzugte  $\text{CO}_2$ -Komponenten sind Natriumcarbonat (Soda) und Natriumhydrogencarbonat (Natriumbicarbonat) sowie Mischungen aus Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat, insbesondere Natriumcarbonat und Mischungen aus Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat. Mischungen aus Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat weisen üblicherweise ein Gewichtsverhältnis Natriumhydrogencarbonat zu Natriumcarbonat von 20 zu 1 bis 1 zu 10, insbesondere von 10 zu 1 bis 1 zu 1, besonders bevorzugt von 5 zu 1 bis 3 zu 1, äußerst bevorzugt von 5 zu 1 bis 4 zu 1, auf, beispielsweise 3,6 zu 1, 4,4 zu 1 oder 4,6 zu 1.

- Je höher der Hydrogencarbonatgehalt der  $\text{CO}_2$ -Komponente und/oder der Gehalt an Säure- oder  $\text{CO}_2$ -Komponente bzw. Brausesystem insgesamt ist, umso stärker sprudelt bzw. schäumt das Brausesystem in der Regel und umso schneller zersetzt sich für gewöhnlich der Reinigungs- und Waschmittelformkörper.

- Bei der Auswahl des Gehalts an Säure- und  $\text{CO}_2$ -Komponente(n) ist zusätzlich der pH-Wert zu berücksichtigen, der sich bei der Anwendung der Reinigungs- und Waschmittelformkörper einstellen soll. So enthalten Formkörper zur Entkalkung oder WC-Reinigung üblicherweise einen Säureüberschuß, um eine für die Reinigungswirkung ausreichende Acidität zu gewährleisten. Für einen zum manuellen Geschirrspülen geeigneten Formkörper kann beispielsweise eine 10gew.-%ige wäßrige Lösung des Reinigungs- und Waschmittelformkörpers vorzugsweise einen pH-Wert kleiner als 7, insbesondere von 3 bis 6 haben. Für einen Allzweckreinigungsformkörper kann dagegen beispielsweise ein Überschuß an  $\text{CO}_2$ -Komponente gewählt werden, um durch Auflösen des Reinigungs- und Waschmittelformkörpers eine für die gewünschte Reinigungswirkung ausreichend alkalische Reinigungslösung erhalten zu können, beispielsweise einen pH-Wert im Bereich von 8 bis 11.

- Der Reinigungs- oder Waschmittelformkörper enthält ein Brausesystem üblicherweise in einer Menge von 1 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 99 Gew.-%, insbesondere 20 bis 98 Gew.-%. Die erfindungsgemäß feuchtigkeitsstabilisierende Wirkung der Alkylenpolyglykole macht sich bei Brausesystem-haltigen, insbesondere bei hoch Brausesystem-haltigen, Reinigungs- oder Waschmittelformkörpern besonders vorteilhaft bemerkbar.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält der Reinigungs- oder Waschmittelformkörper ein Brausesystem in einer Menge von mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise von mindestens 60 Gew.-%, insbesondere von 70 bis 97 Gew.-%, besonders bevorzugt von 80 bis 96 Gew.-%, äußerst bevorzugt von 85 bis 95 Gew.-%. Reinigungs- oder Waschmittelformkörper gemäß dieser bevorzugten Ausführungsform enthalten hohe Mengen an Säure- und CO<sub>2</sub>-Komponente und/oder einen Überschuß an Säure- oder CO<sub>2</sub>-Komponente und eignen sich daher für Anwendungen, bei denen starkes Sprudeln bzw. Schäumen und/oder hohe Acidität bzw. Alkalinität erforderlich ist, insbesondere als Spültoilettenreinigungsförmkörper (WC-Reiniger-Tabletten) für das saure Reinigen von Spültoiletten und als Entkalkungsförmkörper (Entkalkertabletten) für das saure Entkalken.

Ein als manuelles Geschirrspölmittel geeigneter Reinigungs- und Waschmittelförmkörper kann beispielsweise Brausesystem in einer Menge von 20 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 60 Gew.-%, insbesondere 28 bis 55 Gew.-%, enthalten.

In insbesondere als Waschmittel und/oder Maschinengeschirrspölmittel geeigneten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ist der Reinigungs- und Waschmittelförmkörper allerdings keine "Brausetablette", d. h. sind frei von Säure- oder CO<sub>2</sub>-Komponenten, vorzugsweise frei von Säuren, insbesondere frei von oligomeren Oligocarbonsäuren, besonders bevorzugt frei von Citronensäure.

#### Quellende Desintegrationshilfsmittel

Anstelle von oder zusätzlich zu einem Brausesystem können die Reinigungs- und Waschmittelförmkörper ein oder mehrere quellende Desintegrationshilfsmittel enthalten, üblicherweise in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-%.

Als bevorzugte quellende Desintegrationsmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, so daß bevorzugte Reinigungs- und Waschmittelförmkörper ein solches Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% enthalten. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub> auf und stellt formal betrachtet ein β-1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen.

Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht allein als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, sondern in Mischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulosederivaten beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf das Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis. Besonders bevorzugt wird als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist.

Die als Desintegrationshilfsmittel eingesetzte Cellulose wird vorzugsweise nicht in feinteiliger Form eingesetzt, sondern vor dem Zumischen zu den zu verpressenden Vorgemischen in eine gröbere Form überführt, beispielsweise granuliert oder kompaktiert. Reinigungs- und Waschmittelförmkörper, die Sprengmittel in granularer oder gegebenenfalls cögranulierter Form enthalten, werden in den deutschen Patentanmeldungen DE 197 09 991 (Stefan Herzog) und DE 197 10 254 (Henkel) sowie der internationalen Patentanmeldung WO 98/40463 (Henkel) beschrieben. Diesen Schriften sind auch nähere Angaben zur Herstellung granulierter, kompaktierter oder cögranulierter Cellulosesprengmittel zu entnehmen. Die Teilchengrößen solcher Desintegrationsmittel liegen zumeist oberhalb 200 µm, vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 300 und 1600 µm und insbesondere zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 400 und 1200 µm. Die vorstehend genannten und in den zitierten Schriften näher beschriebenen gröberen Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt als Desintegrationshilfsmittel einzusetzen und im Handel beispielsweise unter der Bezeichnung Arbocel® TF-30-HG von der Firma Rettenmaier erhältlich.

Als weiteres Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis oder als Bestandteil dieser Komponente kann mikrokristalline Cellulose verwendet werden. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die nur die amorphen Bereiche (ca. 30% der Gesamt-Cellulosemasse) der Cellulosen angreifen und vollständig auflösen, die kristallinen Bereiche (ca. 70%) aber unbeschadet lassen. Eine nachfolgende Desaggregation der durch die Hydrolyse entstehenden mikrofeinen Cellulosen liefert die mikrokristallinen Cellulosen, die Primärteilchengrößen von ca. 5 µm aufweisen und beispielsweise zu Granulaten mit einer mittleren Teilchengröße von 200 µm kompaktierbar sind.

Im Rahmen einer besonderen, insbesondere als Waschmittel und/oder Maschinengeschirrspölmittel geeigneten, Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bevorzugte Reinigungs- und Waschmittelförmkörper enthalten ein oder mehrere Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein quellendes Desintegrationshilfsmittel, insbesondere auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granularer, cögranulierter oder kompaktierter Form, in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Förmkörpergewicht.

#### Tenside

Bevorzugte Reinigungs- und Waschmittelförmkörper enthalten weiterhin ein oder mehrere Tenside.

Zur Entfaltung der Waschleistung können die erfindungsgemäßen Reinigungs- und Waschmittelförmkörper grenzflächenaktive Substanzen aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, zwitterionischen oder kationischen Tenside ent-

halten, wobei anionische Tenside aus ökonomischen Gründen und aufgrund ihres Leistungsspektrums deutlich bevorzugt sind.

Üblicherweise liegt der Tensidgehalt von Waschmitteltabletten und Reinigungsmitteltabletten für das manuelle Geschirrspülen zwischen 10 und 40 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 12,5 und 30 Gew.-% und insbesondere zwischen 15 und 25 Gew.-%, während Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 7,5 Gew.-% und insbesondere zwischen 1 und 5 Gew.-% Tenside enthalten. Formkörper zur Reinigung harter Oberflächen (Allzweckreinigertabletten) können je nach Ausgestaltung die vorgenannten Tensidgehalte bis bzw. über 10 Gew.-% aufweisen. WC-Reiniger-Tabletten enthalten gewöhnlich bis zu 5 Gew.-% Tenside, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,3 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 1 Gew.-%. Bleichmitteltabletten und Wasserenthärtertabletten sind üblicherweise frei von Tensiden.

#### Anionische Tenside

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise  $C_{9-13}$ -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus  $C_{12-18}$ -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus  $C_{12-18}$ -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von  $\alpha$ -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z. B. die  $\alpha$ -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Anionentenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der  $C_{12-18}$ -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der  $C_{10-20}$ -Oxoalkohole und diejenigen Halbestern sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die  $C_{12-16}$ -Alkylsulfate und  $C_{12-15}$ -Alkylsulfate sowie  $C_{14-15}$ -Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Anionentenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten  $C_{7-21}$ -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte  $C_{9-11}$ -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder  $C_{12-18}$ -Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von nicht mehr als 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Anionentenside sind auch die Salze der Alkylsulfobornsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobornsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobornsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten  $C_{8-18}$ -Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingegrenzter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbornsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Waschmittel- oder Handgeschirrspülmitteltablette ausgeführte Reinigungs- und Waschmittelformkörper enthalten bevorzugt anionische Tenside in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 7,5 bis 40 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht.

Bei der Auswahl der anionischen Tenside, die in den erfindungsgemäßen Reinigungs- und Waschmittelformkörpern zum Einsatz kommen, stehen der Formulierungsfreiheit keine einzuhaltenden Rahmenbedingungen im Weg. Bevorzugt einzusetzende anionische Tenside sind dabei die Alkylbenzolsulfonate, Alkylsulfate und Fettalkoholsulfate, wobei bevorzugte, als Waschmitteltablette ausgeführte, Reinigungs- und Waschmittelformkörper 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% Fettalkoholsulfat(e), jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht, enthalten.

#### Nichtionische Tenside

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol



eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z. B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C<sub>12-14</sub>-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C<sub>9-11</sub>-Alkohol mit 7 EO, C<sub>13-15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12-18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12-14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12-18</sub>-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

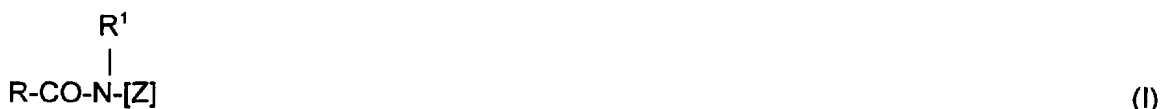
Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die vorteilhaft eingesetzt werden kann, sind die Alkylpolyglycoside (APG). Einsetzbare Alkylpolyglycoside genügen der allgemeinen Formel RO(G)<sub>z</sub>, in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Glycosidierungsgrad z liegt dabei zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 1,0 und 2,0 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4.

Bevorzugt eingesetzt werden lineare Alkylpolyglucoside, also Alkylpolyglycoside, in denen der Polyglycosylrest ein Glucoserest und der Alkylrest ein n-Alkylrest ist.

Die erfindungsgemäßen Reinigungs- und Waschmittelformkörper können bevorzugt Alkylpolyglycoside enthalten, wobei Gehalte der Reinigungs- und Waschmittelformkörper an APG über 0,2 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Formkörper, bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Reinigungs- und Waschmittelformkörper enthalten APG in Mengen von 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R<sup>1</sup> für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R<sup>1</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R<sup>2</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C<sub>1-4</sub>-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Reinigungs- und Waschmittelformkörper bevorzugt, die anionische(s) und nichtionische(s) Tensid(e) enthalten, wobei anwendungstechnische Vorteile aus bestimmten Mengenverhältnissen, in denen die einzelnen Tensidklassen eingesetzt werden, resultieren können.

So sind beispielsweise Reinigungs- und Waschmittelformkörper besonders bevorzugt, bei denen das Verhältnis von Aniontensid(en) zu Niotensid(en) zwischen 10 : 1 und 1 : 10, vorzugsweise zwischen 7,5 : 1 und 1 : 5 und insbesondere zwischen 5 : 1 und 1 : 2 beträgt.

Es kann aus anwendungstechnischer Sicht Vorteile haben, wenn bestimmte Tensidklassen in einigen Phasen der Reinigungs- und Waschmittelformkörper oder im gesamten Reinigungs- und Waschmittelformkörper, d. h. in allen Phasen, nicht enthalten sind. Eine weitere wichtige Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sieht daher vor, daß mindestens eine Phase der Reinigungs- und Waschmittelformkörper frei von nichtionischen Tensiden ist.

5 Umgekehrt kann aber auch durch den Gehalt einzelner Phasen oder des gesamten Reinigungs- und Waschmittelformkörpers, d. h. aller Phasen, an bestimmten Tensiden ein positiver Effekt erzielt werden. Das Einbringen der oben beschriebenen Alkylpolyglycoside hat sich dabei als vorteilhaft erwiesen, so daß Reinigungs- und Waschmittelformkörper bevorzugt sind, in denen mindestens eine Phase der Reinigungs- und Waschmittelformkörper Alkylpolyglycoside enthält.

10 Ähnlich wie bei den nichtionischen Tensiden können auch aus dem Weglassen von anionischen Tensiden aus einzelnen oder allen Phasen Reinigungs- und Waschmittelformkörper resultieren, die sich für bestimmte Anwendungsgebiete besser eignen. Es sind daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Reinigungs- und Waschmittelformkörper denkbar, bei denen mindestens eine Phase der Reinigungs- und Waschmittelformkörper frei von anionischen Tensiden ist.

15

#### Gerüststoffe

Neben den waschaktiven Substanzen sind Gerüststoffe (Builder) wichtige Inhaltsstoffe von Reinigungs- und Waschmitteln, insbesondere von Allzweckreinigern, Maschinengeschirrspülmitteln und Waschmitteln. In den erfindungsgemäßen Reinigungs- und Waschmittelformkörper können dabei alle üblicherweise in Reinigungs- und Waschmitteln eingesetzten Gerüststoffe enthalten sein, insbesondere also Zeolithe, Silikate, Carbonate bzw. Hydrogencarbonate, organische Cobuilder und – wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen – auch die Phosphate sowie Phosphonate. Die genannten Gerüststoffe können auch in tensidfreien Reinigungs- und Waschmittelformkörpern eingesetzt werden, so daß es erfindungsgemäß möglich ist, Reinigungs- und Waschmittelformkörper herzustellen, die zur Wasserenthärtung oder als Bleichmitteltabletten eingesetzt werden können.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt, wobei  $\beta$ -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/08171 beschrieben ist.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1 : 2 bis 1 : 3,3, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 2,8 und insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 00 024 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundingierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Der einsetzbare feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S. p. A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel

55  $n\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-n)\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2-2,5)\text{SiO}_2 \cdot (3,5-5,5)\text{H}_2\text{O}$

beschrieben werden kann. Der Zeolith kann dabei sowohl als Gerüststoff in einem granularen Compound eingesetzt, als auch zu einer Art "Abpuderung" der gesamten zu verpressenden Mischung verwendet werden, wobei üblicherweise beide Wege zur Inkorporation des Zeoliths in das Vormisch genutzt werden. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist – wie bereits weiter oben erwähnt – auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate, insbesondere das als Natriumtripolyphosphat geläufige Pentanatriumtripolyphosphat.

65 Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Benzolhexacarbonsäure, Zuckersäuren, z. B. Gluconsäure, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologi-

schen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbon-säuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Die Menge an Gerüststoff beträgt – insbesondere in Abwesenheit eines Brausesystems – üblicherweise zwischen 10 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15 und 60 Gew.-% und insbesondere zwischen 20 und 50 Gew.-%. Wiederum ist die Menge an eingesetzten Buildern abhängig vom Verwendungszweck, so daß Bleichmitteltabletten höhere Mengen an Gerüststoffen aufweisen können (beispielsweise zwischen 20 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 25 und 65 Gew.-% und insbesondere zwischen 30 und 55 Gew.-%), als beispielsweise Waschmitteltabletten (üblicherweise 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 12,5 bis 45 Gew.-% und insbesondere zwischen 17,5 und 37,5 Gew.-%).

Da Gerüststoffe wie die Carbonate und Hydrogencarbonate sowie eine Reihe von Carbonsäuren zugleich als Komponenten eines Brausesystems fungieren können, sind die vorgenannten Mengen in Anwesenheit eines Brausesystems nicht kumulativ zu verstehen. Enthält der Reinigungs- und Waschmittelformkörper also ein Brausesystem, so beträgt die Menge an zusätzlich enthaltenen Gerüststoffen gewöhnlich nur bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 10 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,3 bis 8 Gew.-%, beispielsweise 6 Gew.-%, oder ist gar kein zusätzlicher Gerüststoff enthalten.

### Bleichmittel

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ) liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie  $H_2O_2$  liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthalimidopersäure oder Diperdodecandisäure. Auch beim Einsatz der Bleichmittel ist es möglich, auf den Einsatz von Tensiden und/oder Gerüststoffen zu verzichten, so daß reine Bleichmitteltabletten herstellbar sind. Sollen solche Bleichmitteltabletten zur Textilwäsche eingesetzt werden, ist eine Kombination von Natriumpercarbonat mit Natriumsesquicarbonat bevorzugt, unabhängig davon, welche weiteren Inhaltsstoffe in den Reinigungs- und Waschmittelformkörpern enthalten sind. Werden Reinigungs- oder Bleichmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen hergestellt, so können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z. B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ring-substituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- $\alpha$ -Naphthoesäure und Magnesium-monoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure,  $\epsilon$ -Phthalimidoperoxyacpronsäure [Phthalimidoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxyacpronsäure, N-nonenylamidoperadipinsäure und N-nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbon-säuren, wie 1,12-Diperoxy-carbonsäure, 1,9-Diperoxyazela-insäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure) können eingesetzt werden.

Hierbei sind erfindungsgemäße Reinigungs- und Waschmittelformkörper bevorzugt, die mindestens ein Sauerstoffbleichmittel aus der Gruppe, umfassend Alkaliperborate, Alkalipercarbonate, organische Persäuren und Wasserstoffperoxid, insbesondere aus der Gruppe, umfassend Alkaliperborate und Alkalipercarbonate, besonders bevorzugt Natriumperborat und/oder Natriumpercarbonat, enthalten.

Der erfindungsgemäße Reinigungs- und Waschmittelformkörper enthält je nach Anwendung eine oder mehrere Bleichmittel in einer Menge von üblicherweise 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 1 bis 15 Gew.-%. Bleichformkörper wie Fleckensalztabletten enthalten dabei natürlich große Bleichmittelmengen, während Waschmittel- und Maschinengeschirrspülmitteltabletten mittlere Bleichmittelmengen und Reinigungsmitteltabletten wie WC-Reiniger-Tabletten meist nur geringe Bleichmittelmengen von bis zu 5 Gew.-%, beispielsweise 1 oder 2 Gew.-%, oder gar kein Bleichmittel aufweisen.

Als Bleichmittel, insbesondere in Reinigungs- und Waschmittelformkörpern für das maschinelle Geschirrspülen sowie Reinigungsmittelformkörpern, können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydanthoin, sind ebenso geeignet wie Hypochlorite und andere übliche chlorhaltige Bleichmittel.

Um beim Reinigen oder Waschen bei Temperaturen von 60°C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbon-säuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkyldiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazin-derivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetyl-glykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Reinigungs- und Waschmittelformkörper eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Se-

lenkomplexe oder -Carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Vorzugsweise wird die Bleichleistung von Bleichmittel-haltigen Reinigungs- und Waschmittelformkörpern wie Waschmitteltabletten, Reinigungsmitteltabletten oder Bleichmitteltabletten durch den Einsatz von Bleichaktivatoren gesteigert. So enthalten erfindungsgemäße Reinigungs- und Waschmittelformkörper in einer besonderen Ausführungsform mindestens einen Bleichaktivator, bevorzugt aus der Gruppe der mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetythyldiamin (TAED), der N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoyisuccinimid (NOSI), der acylierten Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA) und/oder der bleichverstärkenden Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, bevorzugt aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder des Mangans und/oder des Mangansulfats, enthalten.

Die erfindungsgemäßen Reinigungs- und Waschmittelformkörper können, jeweils bezogen auf den gesamten Formkörper, beispielsweise zwischen 0,5 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 2 und 15 Gew.-% eines oder mehrerer Bleichaktivatoren oder Bleichkatalysatoren enthalten. Je nach Verwendungszweck der hergestellten Reinigungs- und Waschmittelformkörper können diese Mengen variieren. So sind in typischen Universalwaschmitteltabletten Bleichaktivator-Gehalte zwischen 0,5 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-% und insbesondere zwischen 4 und 6 Gew.-% üblich, während Bleichmitteltabletten durchaus höhere Gehalte, beispielsweise zwischen 5 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 7,5 und 25 Gew.-% und insbesondere zwischen 10 und 20 Gew.-% aufweisen können. Der Fachmann ist dabei in seiner Formulierungsfreiheit nicht eingeschränkt und kann auf diese Weise stärker oder schwächer bleichende Waschmitteltabletten, Reinigungsmitteltabletten oder Bleichmitteltabletten herstellen, indem er die Gehalte an Bleichaktivator und Bleichmittel variiert.

Ein besonders bevorzugt verwendeter Bleichaktivator ist das N,N,N',N'-Tetraacetythyldiamin, das in Reinigungs- und Waschmitteln breite Verwendung findet. Dementsprechend sind bevorzugte Reinigungs- und Waschmittelformkörper dadurch gekennzeichnet, daß als Bleichaktivator Tetraacetythyldiamin in den oben genannten Mengen eingesetzt wird.

#### Korrosionsinhibitoren

Erfindungsgemäße Geschirrspülmittelformkörper können zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine Korrosionsinhibitoren enthalten, wobei besonders Silberschutzmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspülens eine besondere Bedeutung haben. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man findet in Reinigerformulierungen darüberhinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

#### Soil Release-Verbindungen

Besondere Inhaltsstoffe, die in erfindungsgemäßen Reinigungs- und Waschmittelformkörpern für das maschinelle Geschirrspülen oder die Reinigung harter Oberflächen genutzt werden können, sind Substanzen, die das Wiederanschmutzen von Oberflächen verhindern und/oder die Schmutzablösung nach einmaliger Anwendung erleichtern (sogenannte "Soil Release-Verbindungen").

Zu den verwendbaren Soil Release-Verbindungen zählen alle im Stand der Technik bekannten Verbindungen. Besonders geeignet sind kationische Polymere, wie beispielsweise Hydroxypropyltrimethylammonium-Guar; Copolymere von Aminoethylmethacrylat und Acrylamid sowie Copolymere von Dimethyldiallylammoniumchlorid und Acrylamid, Polymere mit Imino-Gruppen, kationische Cellulosederivate, kationische Homo- und/oder Copolymere (Monomereinheiten: quaternisierte Ammoniumalkylmethacrylatgruppen).

Besonders bevorzugt sind die kationischen Polymeren ausgewählt aus kationischen Polymerisaten von Copolymeren von Monomeren wie Trialkylammoniumalkyl(meth)acrylat bzw. -acrylamid; Dialkyldiallyldiammoniumsalze; polymeranalogen Umsetzungsprodukten von Ethern oder Estern von Polysacchariden mit Ammoniumseitengruppen, insbesondere Guar-, Cellulose- und Stärkederivate; Polyaddukte von Ethylenoxid mit Ammoniumgruppen; quaternäre Ethyleniminpolymere und Polyester und Polyamide mit quaternären Seitengruppen als Soil Release-Verbindungen. Außergewöhnlich bevorzugt im Rahmen dieser Anmeldung sind auch natürliche Polyuronsäuren und verwandte Substanzen, sowie Polyampholyte und hydrophobierte Polyampholyte, bzw. Gemische dieser Substanzen.

#### Enzyme

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und

insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate in den erfindungsgemäßen Reinigungs- und Waschmittelformkörpern, insbesondere in Waschmittel- und Geschirrspülmittelformkörpern, kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-%, betragen.

Zu den am häufigsten verwendeten Enzymen gehören Lipasen, Amylasen, Cellulasen und Proteasen. Bevorzugte Proteasen sind z. B. BLAP® 140 der Fa. Biozym, Optimase®-M-440 und Opticlean®-M-250 der Fa. Solvay Enzymes; Maxacal®CX und Maxapem® oder Esperase® der Fa. Gist Brocades oder auch Savinase® der Fa. Novo. Besonders geeignete Cellulasen und Lipasen sind Celluzym® 0,7 T und Lipolase® 30 T der Fa. Novo Nordisk. Besondere Verwendung als Amylasen finden Duramyl® und Termamyl® 60 T, und Termamyl® 90 T der Fa. Novo, Amylase-LT® der Fa. Solvay Enzymes oder Maxamyl® P5000 der Fa. Gist Brocades. Auch andere Enzyme können verwendet werden.

#### soil repellents

Zusätzlich können die Reinigungs- und Waschmittelformkörper, insbesondere Waschmittel- und Fleckentfernerformkörper, auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen (sogenannte soil repellents). Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese Öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde.

Zu den bevorzugten Öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxy-propylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

#### Optische Aufheller

Die Reinigungs- und Waschmittelformkörper, insbesondere Waschmittelformkörper, können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z. B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z. B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Die optischen Aufheller werden in den erfindungsgemäßen Reinigungs- und Waschmittelformkörpern, insbesondere Waschmittelformkörpern, in Konzentrationen zwischen 0,01 und 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,05 und 0,5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,1 und 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf den gesamten Formkörper, eingesetzt.

#### Farb- und Duftstoffe

Farb- und Duftstoffe werden den erfindungsgemäßen Reinigungs- und Waschmittelformkörpern zugesetzt, um den ästhetischen Eindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z. B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z. B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzyl-carbonylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenyl-glycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z. B. die linearen Alkanale mit 8–18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z. B. die Ionone,  $\alpha$ -Isomethylionon und Methyl-cedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z. B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Üblicherweise liegt der Gehalt an Farbstoffen unter 0,1 Gew.-%, insbesondere unter 0,05 Gew.-%, während Duftstoffe bis zu 2 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 0,5 Gew.-%, der gesamten Formulierung ausmachen können.

Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Mittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich bei-

spielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen Mittel zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern, um diese nicht anzufärben.

Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen Reinigungs- und Waschmittelformkörper zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern, um diese nicht anzufärben.

Bevorzugt für den Einsatz in den erfindungsgemäßen Reinigungs- und Waschmittelformkörpern sind alle Färbemittel, die im Waschprozeß oxidativ zerstört werden können sowie Mischungen derselben mit geeigneten blauen Farbstoffen, sog. Blautönern. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen Färbemittel einzusetzen, die in Wasser oder bei Raumtemperatur in flüssigen organischen Substanzen löslich sind. Geeignet sind beispielsweise anionische Färbemittel, z. B. anionische Nitrosofarbstoffe. Ein mögliches Färbemittel ist beispielsweise Naphtholgrün (Colour Index (CI) Teil 1: Acid Green 1; Teil 2: 10020), das als Handelsprodukt beispielsweise als Basacid® Grün 970 von der Fa. BASF, Ludwigshafen, erhältlich ist, sowie Mischungen dieser mit geeigneten blauen Farbstoffen. Als weitere Färbemittel kommen Pigmosol® Blau 6900 (CI 74160), Pigmosol® Grün 8730 (CI 74260), Basonyl® Rot 545 FL (CI 45170), Sandolan® Rhodamin EB400 (CI 45100), Basacid® Gelb 094 (CI 47005), Sicovit® Patentblau 85 E 131 (CI 42051), Acid Blue 183 (CAS 12217-22-0, CI Acidblue 183), Pigment Blue 15 (CI 74160), Supranol® Blau GLW (CAS 12219-32-8, CI Acidblue 221), Nylosan® Gelb N-7GL SGR (CAS 61814-57-1, CI Acidyellow 218) und/oder Sandolan® Blau (CI Acid Blue 182, CAS 12219-26-0) zum Einsatz.

Bei Reinigungs- und Waschmittelformkörpern zur Behandlung textiler Oberflächen, insbesondere bei Waschmittel- und Fleckentfernerformkörpern, muß bei der Wahl des Färbemittels beachtet werden, daß die Färbemittel keine zu starke Affinität gegenüber den textilen Oberflächen und hier insbesondere gegenüber Kunstfasern aufweisen. Gleichzeitig ist auch bei der Wahl geeigneter Färbemittel zu berücksichtigen, daß Färbemittel unterschiedliche Stabilitäten gegenüber der Oxidation aufweisen. Im allgemeinen gilt, daß wasserunlösliche Färbemittel gegen Oxidation stabiler sind als wasserlösliche Färbemittel. Abhängig von der Löslichkeit und damit auch von der Oxidationsempfindlichkeit variiert die Konzentration des Färbemittels in den Reinigungs- oder Waschmitteln. Bei gut wasserlöslichen Färbemitteln, z. B. dem oben genannten Basacid® Grün oder dem gleichfalls oben genannten Sandolan® Blau, werden typischerweise Färbemittel-Konzentrationen im Bereich von einigen  $10^{-2}$  bis  $10^{-3}$  Gew.-% gewählt. Bei den auf Grund ihrer Brillanz insbesondere bevorzugten, allerdings weniger gut wasserlöslichen Pigmentfarbstoffen, z. B. den oben genannten Pigmosol®-Farbstoffen, liegt die geeignete Konzentration des Färbemittels in Reinigungs- oder Waschmitteln dagegen typischerweise bei einigen  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  Gew.-%.

#### Antimikrobielle Wirkstoffe

Um den erfindungsgemäßen Reinigungs- und Waschmittelformkörper mit einer antimikrobiellen Wirkung auszuführen oder lediglich zu seiner Konservierung können ein oder mehrere antimikrobielle Wirkstoffe enthalten sein, vorzugsweise ausgewählt aus den Gruppen der Alkohole, Aldehyde, antimikrobiellen Säuren, Carbonsäureester, Säureamide, Phenole, Phenolderivate, Diphenyle, Diphenylalkane, Harnstoffderivate, Sauerstoff-, Stickstoff-Acetale sowie -Formale, Benzamidine, substituierten Isothiazole und hydrierten Isothiazolinderivate wie Isothiazolinen (Dihydroisothiazolen) und Isothiazolidinen, Phthalimiderivate, Pyridinderivate, antimikrobiellen oberflächenaktiven Verbindungen wie antimikrobiellen quaternären oberflächenaktiven Verbindungen, Guanidine, antimikrobiellen amphoterer Verbindungen, Chinoline, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, Iodo-2-propenyl-butyl-carbamate, Iod, Iodophore und Peroxide, beispielsweise Phenoxyethanol, Undecylensäure, Salicylsäure, Benzoesäure, 2-Benzyl-4-chlorphenol, 2,2'-Methylen-bis-(6-brom-4-chlorphenol), 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether, N-(4-Chlorphenyl)-N-(3,4-dichlorphenyl)-harnstoff, N,N'-(1,10-decandiyl-di-1-pyridinyl-4-yliden)-bis-(1-octanamin)-dihydrochlorid und N,N'-Bis-(4-Chlorphenyl)-3,12-diimino-2,4,11,13-tetraaza-tetradecandiimidamid, wie sie beispielsweise K.H. Wallhäuer in "Praxis der Sterilisation, Desinfektion – Konservierung: Keimidentifizierung – Betriebshygiene" (5. Aufl. – Stuttgart; New York Thieme, 1995) beschreibt.

Bevorzugt enthält der erfindungsgemäße Reinigungs- und Waschmittelformkörper als antimikrobielle Wirkstoffkomponente Salicylsäure und/oder Isothiazoline.

Der Gehalt an einer oder mehreren antimikrobiellen Wirkstoffen beträgt üblicherweise 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 1 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-%.

#### Füllstoffe

Füllstoffe (Füllmittel, Streckungsmittel, Extender, INCI Bulking Agents) sind – meist relativ billige – oft chemisch inerte feste Stoffe, die man beimischt, um das Volumen und/oder Gewicht zu erhöhen bzw. die übrigen Feststoffe zu verdünnen, aber auch oft, um die technische Verwendbarkeit zu verbessern. Füllstoffe dienen auch zur Einstellung der Verkaufsform und/oder der Konzentration.

Geeignete Füllstoffe sind Carbonate, insbesondere Calciumcarbonat, aber auch Silicate (Talk, Ton, Glimmer), Kiesel-erde, Calcium- und Bariumsulfat, Aluminiumhydroxid sowie Cellulose-Pulver bzw. mikrokristalline Cellulose und Lactose, Saccharose, Mannit und Sorbit sowie Stärke und Dicalciumphosphat.

Ein besonders bevorzugter Füllstoff ist Natriumsulfat. Füllstoffe wie Natriumsulfat fungieren dabei auch als Stellmittel, d. h. als Hilfsstoff zur Verbesserung der produktionstechnischen Verarbeitbarkeit, der Rieselfähigkeit, zur Verhinderung des Klumpens und Staubens, als Trägersubstanz sowie zur Korrektur der Pulvereigenschaften.

Weiterhin geeignet sind beispielsweise die folgenden gemäß INCI bezeichneten Füllstoffe, die im International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook näher beschrieben sind: Alumina, Aluminum Silicate, Amylodextrin, Attapulgit, Barley (*Hordeum Distichon*) Flour, Barley (*Hordeum Vulgare*) Flour, Bentonite, Betaglucan, Biotite, Calcium Aluminum Borosilicate, Calcium Carbonate, Calcium Caseinate, Calcium Phosphate, Calcium Silicate, Calcium Sodium Borosilicate, Calcium Sulfate, Cellulose, Chalk, Chitin, Coconut (*Cocos Nucifera*) Shell Powder, Colloidal Oatmeal, Corn (*Zea Mays*) Cob Meal, Corn (*Zea Mays*) Flour, Corn (*Zea Mays*) Gluten Protein, Corn (*Zea Mays*) Meal, Croscarmellose, Dextran, Dextrin, Diatomaceous Earth, Fuller's Earth, Hectorite, Hydrated Silica, Hydroxyapatite, Hydroxypropyl Starch Phosphate, Isomalt, Kaolin, Lithium Magnesium Silicate, Lithium Magnesium Sodium Silicate, Loess, Magnesium Carbonate, Magnesium Carbonate Hydroxide, Magnesium Silicate, Magnesium Stearate, Magnesium Sulfate, Magnesium Tallowate, Magnesium Trisilicate, Microcrystalline Cellulose, Microcrystalline Wax, Montmorillonite, Moroccan Lava Clay, Nylon-6, Nylon-11, Nylon-12, Nylon-66, Oat (*Avena Sativa*) Bran, Oat (*Avena Sativa*) Flour, Oat (*Avena Sativa*) Meal, Peach (*Prunus Persica*) Pit Powder, Peanut (*Arachis Hypogaea*) Flour, Pecan (*Carya Illinoensis*) Shell Powder, Perlite, Polydextrose, Polyethylene, Polyoxymethylene Melamine Urea, Polyoxymethylene Urea, Polypropylene, Potato (*Solanum Tuberosum*) Starch, PTFE, Pumice, Rayon, Rice (*Oryza Sativa*) Bran, Rice (*Oryza Sativa*) Starch, Rye (*Secale Cereale*) Flour, Silica, Silica Dimethyl Silylate, Silica Silylate, Silk, Silk Powder, Sodium Hydroxypropyl Starch Phosphate, Sodium Magnesium Silicate, Soybean Flour (*Glycine Soja*), Sweet Almond (*Prunus Amygdalus Dulcis*) Meal, Talc, Tin Oxide, Titanium Hydroxide, Trimagnesium Phosphate, Walnut (*Juglans Mandshurica*) Shell Powder, Walnut (*Juglans Regia*) Shell Powder, Wheat (*Triticum Vulgare*) Bran, Wheat (*Triticum Vulgare*) Flour, Wheat (*Triticum Vulgare*) Powder, Wheat (*Triticum Vulgare*) Starch, Wood Powder, Zinc Borosilicate und Zinc Oxide.

#### Bindemittel

Bindemittel (Trockenbindemittel, INCI Binders) vermitteln Hafteigenschaften während und nach der Verpressung eines teilchenförmigen Vorgemischs zu erfindungsgemäßen Reinigungs- und Waschmittelformkörpern. Viele Flüssigkeiten, Tenside und Polymere können als Bindemittel eingesetzt werden. Bei der Auswahl des Bindemittels ist darauf zu achten, daß die Wirkung der Desintegrationshilfsmittel nicht nachteilig beeinflusst wird.

Als Bindemittel eignen sich beispielsweise Lactose, Saccharose, Mannit, Sorbit, mikrokristalline Cellulose, Stärke, Dicalciumphosphat, Stärke, Alginate, Polyvinylpyrrolidon (PVP) und Carboxymethylcellulose. Für die Granulierung besonders geeignete Bindemittel sind Stärke, Alginate, Polyvinylpyrrolidon und insbesondere Carboxymethylcellulose.

Ein besonders bevorzugtes Bindemittel ist Polyvinylpyrrolidon (PVP).

Weiterhin geeignet sind beispielsweise die folgenden gemäß INCI bezeichneten Bindemittel, die im International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook näher beschrieben sind: Acrylamide/Ammonium, Acrylate Copolymer, Acrylamide/Sodium Acrylate Copolymer, Acrylates/Acrylamide Copolymer, Acrylates/Ammonium Methacrylate Copolymer, Acrylates Copolymer, Acrylates/Dimethicone Copolymer, Acrylates/Dimethylaminoethyl Methacrylate Copolymer, Acrylates/PVP Copolymer, Acrylates/VA Copolymer, Acrylic Acid/Acrylonitrogens Copolymer, Agar, Algin, Alginate, Ammonium Acrylates/Acrylonitrogens Copolymer, Ammonium Acrylates Copolymer, Ammonium Alginate, Ammonium VA/Acrylates Copolymer, Amylopectin, Beeswax, Behenyl Alcohol, Butylated PVP, Butyl Ester of Ethylene/MA Copolymer, Butyl Ester of PVM/MA Copolymer, Calcium Caseinate, C1-5 Alkyl Galactomannan, Carboxymethyl Hydroxyethylcellulose, Carboxymethyl Hydroxypropyl Guar, Cellulose Acetate Propionate Carboxylate, Cellulose Gum, Ceresin, Collodion, Corn (*Zea Mays*) Flour, Croscarmellose, Dextran, Dextran Sulfate, Dextrin, Dibutylhexyl IPDI, Didecyltetradecyl IPDI, Diglycereth-7 Malate, Dilinoleic Acid/Ethylenediamine Copolymer, Dioctyldeacyl IPDI, Dioctyldeacyl IPDI, Dioctyl IPDI, Distarch Glyceryl Ether, Distarch Phosphate, Ethylcellulose, Ethylene/Acrylic Acid Copolymer, Ethylene/Acrylic Acid/VA Copolymer, Ethylene/Calcium Acrylate Copolymer, Ethylene/MA Copolymer, Ethylene/Magnesium Acrylate Copolymer, Ethylene/Sodium Acrylate Copolymer, Ethylene/VA Copolymer, Ethyl Ester of PVM/MA Copolymer, Gelatin, Glyceryl Starch, Guar (*Cyanopsis Tetragonoloba*) Gum, Hydroabietyl Alcohol, Hydrogenated Japan Wax, Hydrogenated Jojoba Wax, Hydrogenated Microcrystalline Wax, Hydrogenated Rice Bran Wax, Hydrogenated Rosin, Hydroxybutyl Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxyethyl Ethylcellulose, Hydroxylated Lanolin, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropyl Guar, Hydroxypropyl Methylcellulose, Isopropyl Ester of PVM/MA Copolymer, Isopropylidenediphenol Bishydroxypropyl PEG-180, Isopropyl Isostearate, Isopropyl Lanolate, Isopropyl Laurate, Isopropyl Linoleate, Isopropyl Myristate, Isopropyl Oleate, Isopropyl Palmitate, Isopropyl Stearate, Isopropyl Tallowate, Isostearic Acid, Isostearyl Isostearate, Isostearyl Myristate, Isostearyl Neopentanoate, Isostearyl Palmitate, Japan (*Rhus Succedanea*) Wax, Karaya (*Sterculia Urens*) Gum, Lanolin Alcohol, Lanolin Wax, Lithium Magnesium Silicate, Lithium Stearate, Locust Bean (*Ceratonia Siliqua*) Gum, Maltodextrin, Mannitol, Methoxypolyoxymethylene Melamine, Methylcellulose, Methyl Ethylcellulose, Microcrystalline Wax, Montan Acid Wax, Montan Wax, Oleostearine, Ouricury Wax, Ozokerite, Pectin, PEG-5M, PEG-7M, PEG-9M, PEG-14M, PEG-20M, PEG-23M, PEG-25M, PEG-45M, PEG-90M, PEG-115M, PEG-160M, PEG-100/IPDI Copolymer, Pentaerythrityl Tetraabietate, Pentaerythrityl Tetrabenzenate, Pentaerythrityl Tetrabenzoate, Pentaerythrityl Tetracocoate, Pentaerythrityl Tetraisostearate, Pentaerythrityl Tetralaurate, Pentaerythrityl Tetraoctanoate, Pentaerythrityl Tetraoleate, Pentaerythrityl Tetrapelargonate, Pentaerythrityl Tetrastearate, Pentaerythrityl Trioleate, Piperylene/Butene/Pentene Copolymer, Polyacrylamide, Polyacrylic Acid, Polybutene, Polybutyl Acrylate, Polydipentene, Polyethylacrylate, Polyethylene, Polyisobutene, Polyurethane-1, Polyvinyl Acetate, Polyvinyl Alcohol, Polyvinyl Butyral, Polyvinyl Laurate, Polyvinyl Methyl Ether, Potassium Alginate, Potassium Aluminum Polyacrylate, Potassium Carrageenan, Potato (*Solanum Tuberosum*) Starch, PPG-6-Sorbeth-245, PPG-6-Sorbeth-500, Propylene Glycol Alginate, PVM/MA Copolymer, PVP, PVP/Decene Copolymer, PVP/Dimethylaminoethylmethacrylate Copolymer, PVP/Eicosene Copolymer, PVP/Hexadecene Copolymer, PVP/VA Copolymer, PVP/VA/Itaconic Acid Copolymer, Rosin, Shellac, Shellac Wax, Sodium Acrylate/Vinyl Alcohol Copolymer, Sodium Acrylates Copolymer, Sodium Acrylates/Acrolein Copolymer, Sodium Acrylates/Acrylonitrogens Copolymer, Sodium Carboxymethyl Betaglucan, Sodium Carboxymethyl Dextran, Sodium Carboxymethyl Starch, Sodium Carrageenan, Sodium Cellulose Sulfate, Sodium C4-12 Olefin/Maleic Acid Copolymer, Sodium Magnesium Silicate,

Sodium Polyacrylate Starch, Sodium Polymethacrylate, Styrene/MA Copolymer, Synthetic Beeswax, Synthetic Candelilla Wax, Synthetic Carnauba, Synthetic Japan Wax, Synthetic Wax, Tragacanth (Astragalus Gummifer) Gum, Triethoxycaprylsilane, Trimethoxycaprylsilane, VA/Crotonates Copolymer, Wheat (Triticum Vulgare) Gluten, Wheat (Triticum Vulgare) Starch und Xanthan Gum.

5

#### Staubbindemittel

Besondere Bindemittel sind die Staubbindemittel, die der Verhinderung der Staubbildung während und nach der Verpressung des teilchenförmigen Vorgemischs zu erfindungsgemäßen Reinigungs- und Waschmittelformkörpern dienen.

10 Bevorzugte Staubbindemittel sind Silikonöle und insbesondere Paraffinöle. Ein oder mehrere Staubbindemittel, insbesondere ein oder mehrere Paraffinöle, werden üblicherweise in Mengen von nicht über 3 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,02 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 1 Gew.-%, eingesetzt.

#### Trennmittel

15

#### Siliciumdioxid

Trennmittel sind feste oder flüssige Stoffe, die die Adhäsionskräfte zwischen zwei aneinandergrenzenden Oberflächen (z. B. Formteil/Form) verringern, d. h. ihr Verkleben verhindern, indem sie zwischen beiden Oberflächen einen leicht trennbaren Film bilden (Abhäsmittel). Allgemeine Eigenschaften von Trennmitteln sind chemische Indifferenz, gutes Spreitungs-Vermögen und ein dem Verarbeitungsprozeß angepaßter Schmelzpunkt. Trennmittel werden in Form von Dispersionen (Emulsionen oder Suspensionen), Sprays, Pasten, Pulvern und permanenten, meist eingebrannten Trennmittelfilmen angewendet. Letztere können durch Aufsprühen, Streichen oder Eintauchen der Form erzeugt werden. Einen Sonderfall stellen die sog. internen Trennmittel dar, welche in das zu entformende Gut eingemischt werden und sich entweder an der Oberfläche des Formteils (Formling) anzureichern vermögen oder eine schnellere Aushärtung der Oberfläche bewirken, so daß es zwischen Formenwand und Formteil zu keinem Verbund kommen kann.

Die wichtigsten Klassen von Trennmitteln sind Silicone in Form von Ölen, Ölemulsionen in Wasser, Fetten und Harzen, Wachse (im wesentlichen natürliche und synthetische Paraffine mit und ohne funktionelle Gruppen), Metallseifen (Metallsalze von Fettsäuren, wie Calcium-, Blei-, Magnesium-, Aluminium-, Zinkstearat), Fette, Polymere (Polyvinylalkohol, Polyester und Polyolefine), Fluorkohlenstoffe, anorganische Trennmittel in Form von Pudern (wie Siliciumdioxid, Graphit, Talk und Glimmer).

Bevorzugte Trennmittel sind die Metallseifen, Paraffinöle.

Anwendungsgebiete von Trennmitteln sind gegeben als Formtrennmittel in der pharmazeutischen Industrie bei der Herstellung von Tabletten und Dragees (die hier eingesetzten Stearate und Talk wirken auch als Schmiermittel).

35 Trennmittel zeigen sich auch in speziellen Bezeichnungen wie Antihafmittel, Gleitmittel und Rieselhilfen.

#### Gleitmittel

Gleitmittel sind Zusatzstoffe für gefüllte plastische Massen (Preßmassen), um die Füllstoffe leichter gleitend und die Preßmassen damit leichter verformbar zu machen. Hierzu sind Metallseifen und Siloxan-Kombinationen geeignet. Als Gleitmittel werden Metallseifen, Wachs- und Paraffin-Dispersionen, sulfatierte Öle bzw. PE-Wachse, Siliconöle, Paraffinöle.

Geeignete Gleitmittel sind z. B. Stärke, Talkum und Siliciumdioxid.

45

#### Rieselhilfen

Rieselhilfen sind alle Hilfsmittel, die pulverförmigen oder granulierten, insbesondere hygroskopischen Substanzen in geringen Mengen beigemischt werden, um deren Verklumpen oder Zusammenbacken zu verhindern und so dauernd freies Fließen zu gewährleisten; gelegentlich spricht man von Fließfähigmachen oder von Fluidifikation. Als solche auch Antikleber, Antibackmittel oder Fluidifianten genannte Rieselhilfen kommen wasserunlösliche, hydrophobierende oder Feuchtigkeit adsorbierende Pulver von Kieselgur, pyrogenen Kieselsäuren, Tricalciumphosphat, Calciumsilicaten,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $MgCO_3$ ,  $ZnO$ , Stearaten, Fettaminen und dergleichen in Frage.

55

#### Metallseifen

Metallseifen sind die Salze der Metalle Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, Sr, Zn (nicht Na und K) mit höheren Fett-, Harz- und Naphthensäuren (Stearate, Palmitate, Oleate, Linoleate, Resinate, Laurate, Octanoate, Ricinoleate, 12-Hydroxystearate, Naphthenate, Tallate und dergleichen). Die Metallseifen schmelzen zwischen 15 und 200°C und zeigen meist kolloides Verhalten und Grenzflächenaktivität. Ihre Löslichkeit in Wasser ist gering; bei Einwirkung von Wasser erfolgt meist zunächst Quellung. Die Metallseifen, insbesondere die Ca-, Li-, Sr-, Ba-, Pb-, Mn- und Mg-Seifen, wirken zudem bei der maschinellen Reinigungs- und Waschmittelformkörperherstellung als Schmiermittel.

Eine besonders bevorzugte Metallseife ist Magnesiumstearat.

Der erfindungsgemäße Reinigungs- und Waschmittelformkörper enthält eine oder mehrere Metallseifen, insbesondere Magnesiumstearat, in einer Menge von üblicherweise 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 1 bis 3 Gew.-%.

65



Vor der nachfolgend beschriebenen Verpressung des teilchenförmigen Vorgemischs zu Reinigungs- und Waschmittelformkörpern kann das Vorgemisch mit feinteiligen Oberflächenbehandlungsmitteln "abgepulvert" werden. Dies kann für die Beschaffenheit und physikalischen Eigenschaften sowohl des Vorgemischs (Lagerung, Verpressung) als auch der fertigen Reinigungs- und Waschmittelformkörper von Vorteil sein. Feinteilige Abpuderungsmittel sind im Stand der Technik altbekannt, wobei zumeist Zeolithe, Silikate oder andere anorganische Salze eingesetzt werden. Bevorzugt wird das Vorgemisch jedoch mit feinteiligem Zeolith "abgepulvert", wobei Zeolithe vom Faujasit-Typ bevorzugt sind. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kennzeichnet der Begriff "Zeolith vom Faujasit-Typ" alle drei Zeolithe, die die Faujasit-Untergruppe der Zeolith-Strukturgruppe 4 bilden (Vergleiche Donald W. Breck: "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1974, Seite 92). Neben dem Zeolith X sind also auch Zeolith Y und Faujasit sowie Mischungen dieser Verbindungen einsetzbar, wobei der reine Zeolith X bevorzugt ist.

Auch Mischungen oder Cokristallisate von Zeolithen des Faujasit-Typs mit anderen Zeolithen, die nicht zwingend der Zeolith-Strukturgruppe 4 angehören müssen, sind als Abpuderungsmittel einsetzbar, wobei es von Vorteil ist, wenn mindestens 50 Gew.-% des Abpuderungsmittels aus einem Zeolithen vom Faujasit-Typ bestehen.

### Herstellung

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Reinigungs- und Waschmittelformkörper erfolgt zunächst durch das trockene Vermischen der Bestandteile, die ganz oder teilweise vorgranuliert sein können, und anschließendes Informbringen, insbesondere Verpressen zu Tabletten, wobei auf herkömmliche Verfahren zurückgegriffen werden kann. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Reinigungs- und Waschmittelformkörper wird das Vorgemisch in einer sogenannten Matrice zwischen zwei Stempeln zu einem festen Kornprimat verdichtet. Dieser Vorgang, der im folgenden kurz als Tablettierung bezeichnet wird, gliedert sich in vier Abschnitte: Dosierung, Verdichtung (elastische Verformung), plastische Verformung und Ausstoßen.

Im einfachsten Fall der Formkörperherstellung durch Anwendung von Druck auf ein sich im Hohlraum einer Presse befindendes zu verpressendes Gemisch – nachfolgend vereinfacht Direkttablettierung genannt – wird die zu tablettierende Mischung direkt, d. h. ohne vorhergehende Granulation verpreßt. Die Vorteile dieser sogenannten Direkttablettierung sind ihre einfache und kostengünstige Anwendung, da keine weiteren Verfahrensschritte und demzufolge auch keine weiteren Anlagen benötigt werden. Diesen Vorteilen stehen aber auch Nachteile gegenüber. So muß eine Pulvermischung, die direkt tablettiert werden soll, eine ausreichende plastische Verformbarkeit besitzen und gute Fließeigenschaften aufweisen, weiterhin darf sie während der Lagerung, des Transports und der Befüllung der Matrice keinerlei Entmischungstendenzen zeigen. Erfüllt eine Pulvermischung diese drei Voraussetzungen, so erfolgt die Formkörperherstellung bevorzugt durch Direkttablettierung. Sind diese drei Voraussetzungen bei einem Substanzgemischen dagegen nicht oder nur außerordentlich schwierig zu beherrschen, so wird die Direkttablettierung zur Herstellung erfindungsgemäßer Formkörper vorzugsweise nicht angewendet, sondern werden ausgehend von pulverförmigen Komponenten ("Primärteilchen") diese durch geeignete Verfahren zu Sekundärpartikeln mit höherem Teilchendurchmesser agglomert bzw. granuliert. Diese Granulate oder Gemische unterschiedlicher Granulate werden dann mit einzelnen pulverförmigen Zuschlagstoffen vermischt und der Tablettierung zugeführt. Im Rahmen einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bevorzugte werden Reinigungs- und Waschmittelformkörper durch Verpressen eines teilchenförmigen Vorgemischs aus mindestens einem tensidhaltigen Granulat und mindestens einer nachträglich zugemischten pulverförmigen Komponente erhalten. Die tensidhaltigen Granulate können dabei über übliche Granuliertverfahren wie Mischer- und Tellergranulation, Wirbelschichtgranulation, Extrusion, Pelletierung oder Kompaktierung hergestellt werden. Es ist dabei für die späteren Reinigungs- und Waschmittelformkörper von Vorteil, wenn das zu verpressende Vorgemisch ein Schüttgewicht von mindestens 500 g/l, vorzugsweise mindestens 600 g/l und insbesondere oberhalb von 700 g/l, aufweist. Ein weiterer Vorteil kann aus einer engeren Teilchengrößenverteilung der eingesetzten Tensidgranulate resultieren. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Reinigungs- und Waschmittelformkörper bevorzugt, bei denen die Granulate Teilchengrößen zwischen 10 und 4000 µm, vorzugsweise zwischen 100 und 2000 µm und insbesondere zwischen 600 und 1400 µm aufweisen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Reinigungs- und Waschmittelformkörper bevorzugt, die aus einem teilchenförmigen Vorgemisch bestehen, das granulare Komponenten und nachträglich zugemischte pulverförmige Stoffe enthält, wobei die bzw. eine der nachträglich zugemischten pulverförmigen Komponenten ein Zeolith vom Faujasit-Typ mit Teilchengrößen unterhalb 100 µm, vorzugsweise unterhalb 10 µm und insbesondere unterhalb 5 µm ist und mindestens 0,2 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,5 Gew.-% und insbesondere mehr als 1 Gew.-% des zu verpressenden Vorgemischs ausmacht. Die feinteiligen Aufbereitungskomponenten mit den oben genannten Teilchengrößen können dabei dem zu verpressenden Vorgemisch trocken zugemischt werden. Es ist aber auch möglich und bevorzugt, sie durch Zugabe geringer Mengen flüssiger Stoffe an die Oberfläche der gröberen Teilchen "anzukleben". Diese Abpuderungsverfahren sind im Stand der Technik breit beschrieben und dem Fachmann geläufig. Als flüssige Komponenten, die sich zur Haftvermittlung der Abpuderungsmittel eignen, können beispielsweise nichtionischen Tenside oder wäßrige Lösungen von Tensiden oder anderen Reinigungs- und Waschmittelinhaltsstoffen eingesetzt werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, als flüssigen Haftvermittler zwischen feinteiligem Abpuderungsmittel und den grobkörnigen Teilchen Parfüm einzusetzen.

Das – nicht, teilweise oder ganz granuliert – Vorgemisch wird in die Matrice eingebracht, wobei die Füllmenge und damit das Gewicht und die Form des entstehenden Formkörpers durch die Stellung des unteren Stempels und die Form des Preßwerkzeugs bestimmt werden. Die gleichbleibende Dosierung auch bei hohen Formkörperdurchsätzen wird vorzugsweise über eine volumetrische Dosierung des Vorgemischs erreicht. Im weiteren Verlauf der Tablettierung berührt der Oberstempel das Vorgemisch und senkt sich weiter in Richtung des Unterstempels ab. Bei dieser Verdichtung werden die Partikel des Vorgemischs näher aneinander gedrückt, wobei das Hohlraumvolumen innerhalb der Füllung zwischen den Stempeln kontinuierlich abnimmt. Ab einer bestimmten Position des Oberstempels (und damit ab einem bestimmten

Druck auf das Vorgemisch) beginnt die plastische Verformung, bei der die Partikel zusammenfließen und es zur Ausbildung des Formkörpers kommt. Je nach den physikalischen Eigenschaften des Vorgemisches wird auch ein Teil der Vorgemischpartikel zerdrückt und es kommt bei noch höheren Drücken zu einer Sinterung des Vorgemischs. Bei steigender Preßgeschwindigkeit, also hohen Durchsatzmengen, wird die Phase der elastischen Verformung immer weiter verkürzt, so daß die entstehenden Formkörper mehr oder minder große Hohlräume aufweisen können. Im letzten Schritt der Tabletlierung wird der fertige Formkörper durch den Unterstempel aus der Matrize herausgedrückt und durch nachfolgende Transporteinrichtungen wegbefördert. Zu diesem Zeitpunkt ist lediglich das Gewicht des Formkörpers endgültig festgelegt, da die Preßlinge aufgrund physikalischer Prozesse (Rückdehnung, kristallographische Effekte, Abkühlung etc.) ihre Form und Größe noch ändern können.

#### Tablettiermaschinen

Die Tablettierung erfolgt in handelsüblichen Tablettenpressen, die prinzipiell mit Einfach- oder Zweifachstempeln ausgerüstet sein können. Im letzteren Fall wird nicht nur der Oberstempel zum Druckaufbau verwendet, auch der Unterstempel bewegt sich während des Preßvorgangs auf den Oberstempel zu, während der Oberstempel nach unten drückt. Für kleine Produktionsmengen werden vorzugsweise Exzentertablettenpressen verwendet, bei denen der oder die Stempel an einer Exzenter Scheibe befestigt sind, die ihrerseits an einer Achse mit einer bestimmten Umlaufgeschwindigkeit montiert ist. Die Bewegung dieser Preßstempel ist mit der Arbeitsweise eines üblichen Viertaktmotors vergleichbar. Die Verpressung kann mit je einem Ober- und Unterstempel erfolgen, es können aber auch mehrere Stempel an einer Exzenter Scheibe befestigt sein, wobei die Anzahl der Matrizenbohrungen entsprechend erweitert ist. Die Durchsätze von Exzenterpressen variieren ja nach Typ von einigen hundert bis maximal 3000 Tabletten pro Stunde.

Für größere Durchsätze wählt man Rundlauftablettenpressen, bei denen auf einem sogenannten Matrizenstisch eine größere Anzahl von Matrizen kreisförmig angeordnet ist. Die Zahl der Matrizen variiert je nach Modell zwischen 6 und 55, wobei auch größere Matrizen im Handel erhältlich sind. Jeder Matrize auf dem Matrizenstisch ist ein Ober- und Unterstempel zugeordnet, wobei wiederum der Preßdruck aktiv nur durch den Ober- bzw. Unterstempel, aber auch durch beide Stempel aufgebaut werden kann. Der Matrizenstisch und die Stempel bewegen sich um eine gemeinsame senkrecht stehende Achse, wobei die Stempel mit Hilfe schienenartiger Kurvenbahnen während des Umlaufs in die Positionen für Befüllung, Verdichtung, plastische Verformung und Ausstoß gebracht werden. An den Stellen, an denen eine besonders gravierende Anhebung bzw. Absenkung der Stempel erforderlich ist (Befüllen, Verdichten, Ausstoßen), werden diese Kurvenbahnen durch zusätzliche Niederdruckstücke, Niederzugschienen und Aushebebahnen unterstützt. Die Befüllung der Matrize erfolgt über eine starr angeordnete Zufuhreinrichtung, den sogenannten Füllschuh, der mit einem Vorratsbehälter für das Vorgemisch verbunden ist. Der Preßdruck auf das Vorgemisch ist über die Preßwege für Ober- und Unterstempel individuell einstellbar, wobei der Druckaufbau durch das Vorbeirollen der Stempelschaftköpfe an verstellbaren Druckrollen geschieht.

Rundlaufpressen können zur Erhöhung des Durchsatzes auch mit zwei Füllschuhen versehen werden, wobei zur Herstellung einer Tablette nur noch ein Halbkreis durchlaufen werden muß. Zur Herstellung zwei- und mehrschichtiger Formkörper werden mehrere Füllschuhe hintereinander angeordnet, ohne daß die leicht angepreßte erste Schicht vor der weiteren Befüllung ausgestoßen wird. Durch geeignete Prozeßführung sind auf diese Weise auch Mantel- und Punkttabletten herstellbar, die einen zwiebelschalenartigen Aufbau haben, wobei im Falle der Punkttabletten die Oberseite des Kerns bzw. der Kernschichten nicht überdeckt wird und somit sichtbar bleibt. Auch Rundlauftablettenpressen sind mit Einfach- oder Mehrfachwerkzeugen ausrüstbar, so daß beispielsweise ein äußerer Kreis mit 50 und ein innerer Kreis mit 35 Bohrungen gleichzeitig zum Verpressen benutzt werden. Die Durchsätze moderner Rundlauftablettenpressen betragen über eine Million Formkörper pro Stunde.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Tablettiermaschinen sind beispielsweise erhältlich bei den Firmen Apparatebau Holzwarth GbR, Asperg, Wilhelm Fette GmbH, Schwarzenbek, Hofer GmbH, Weil, KILIAN, Köln, KOMAGE, Kell am See, KORSCH Pressen GmbH, Berlin, Mapag Maschinenbau AG, Bern (CH) sowie Courtoy N.V., Halle (BE/LU). Besonders geeignet ist beispielsweise die Hydraulische Doppeldruckpresse HPF 630 der Firma LAEIS, D.

#### Raumform

Die Reinigungs- und Waschmittelformkörper können dabei in vorbestimmter Raumform und vorbestimmter Größe gefertigt werden, wobei sie auch aus mehreren Phasen, d. h. Schichten oder Einschlüssen oder Kernen und Ringen oder Raumformen mit Mulden und Muldenfüllung bzw. -einsatz, bestehen können. Als Raumform kommen praktisch alle sinnvoll handhabbaren Ausgestaltungen in Betracht, beispielsweise also die Ausbildung als Tafel, die Stab- bzw. Barrenform, Würfel, Quader und entsprechende Raumelemente mit ebenen Seitenflächen sowie insbesondere zylinderförmige Ausgestaltungen mit kreisförmigem oder ovalem Querschnitt. Diese letzte Ausgestaltung erfaßt dabei die Darbietungsform von der Tablette bis zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser oberhalb 1.

Schon früh ist dabei den Entwicklern tablettenförmiger Produkte die Idee gekommen, über unterschiedlich zusammengesetzte Bereiche der Formkörper bestimmte Inhaltsstoffe erst unter definierten Bedingungen im Wasch- oder Reinigungsgang freizusetzen, um so den Reinigungserfolg zu verbessern. Hierbei haben sich neben den aus der Pharmazie hinlänglich bekannten Kern/Mantel-Tabletten und Ring/Kern-Tabletten insbesondere mehrschichtige Formkörper durchgesetzt, die heute für viele Bereiche des Waschens und Reinigens oder der Hygiene angeboten werden.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung besteht der Reinigungs- und Waschmittelformkörper aus zwei oder mehr unterschiedlichen Phasen, vorzugsweise aus zwei oder drei Phasen, insbesondere aus zwei Phasen, in Form von Schichten und/oder Einschlüssen und/oder Kernen und Ringen und/oder Raumformen mit Mulden und Muldenfüllung bzw. -einsatz. Die Unterschiedlichkeit der Phasen kann dabei in ihrer Zusammensetzung, beispielsweise aufgrund der Trennung inkompatibler Bestandteile wie Bleichmittel und Enzyme und/oder unterschiedliche Farbgebung, und/oder

in ihrer Beschaffenheit, beispielsweise verpreßte und nicht verpreßte, z. B. geschmolzene/gegossene, Phase, begründet sein. In einer hierbei bevorzugten Ausführungsform als zweiphasiger, insbesondere zweischichtiger, Reinigungs- und Waschmittelformkörper weisen die beiden Phasen ein Gewichtsverhältnis von 10 zu 1 bis 1 zu 10, vorzugsweise 5 zu 1 bis 1 zu 2, insbesondere 3 zu 1 bis 1 zu 1,5, auf, beispielsweise 2 zu 1 oder 1 zu 1.

Die portionierten Preßlinge können dabei jeweils als voneinander getrennte Einzelelemente ausgebildet sein, die der vorbestimmten Dosiermenge der Reinigungs- und/oder Waschmittel entspricht. Ebenso ist es aber möglich, Preßlinge auszubilden, die eine Mehrzahl solcher Masseneinheiten in einem Preßling verbinden, wobei insbesondere durch vorgegebene Sollbruchstellen die leichte Abtrennbarkeit portionierter kleinerer Einheiten vorgesehen ist. Für den Einsatz von Textilwaschmitteln in Maschinen des in Europa üblichen Typs mit horizontal angeordneter Mechanik kann die Ausbildung der portionierten Preßlinge als Tabletten, in Zylinder- oder Quaderform zweckmäßig sein, wobei ein Durchmesser/Höhe-Verhältnis im Bereich von etwa 0,5 : 2 bis 2 : 0,5 bevorzugt ist. Handelsübliche Hydraulikpressen, Exzenterpressen oder Rundläuferpressen sind geeignete Vorrichtungen insbesondere zur Herstellung derartiger Preßlinge.

Die Raumform einer anderen Ausführungsform der Formkörper ist in ihren Dimensionen der Einspülkammer von handelsüblichen Haushaltswaschmaschinen angepaßt, so daß die Formkörper ohne Dosierhilfe direkt in die Einspülkammer eindosiert werden können, wo sie sich während des Einspülvorgangs auflöst. Selbstverständlich ist aber auch ein Einsatz der Waschmittelformkörper über eine Dosierhilfe problemlos möglich.

Ein weiterer bevorzugter Formkörper, der hergestellt werden kann, hat eine platten- oder tafelfartige Struktur mit abwechselnd dicken langen und dünnen kurzen Segmenten, so daß einzelne Segmente von diesem "Riegel" an den Sollbruchstellen, die die kurzen dünnen Segmente darstellen, abgebrochen und in die Maschine eingegeben werden können. Dieses Prinzip des "riegelförmigen" Formkörperwaschmittels kann auch in anderen geometrischen Formen, beispielsweise senkrecht stehenden Dreiecken, die lediglich an einer ihrer Seiten längsseite miteinander verbunden sind, verwirklicht werden.

Ein weiterer bevorzugter mehrphasiger Formkörper, der hergestellt werden kann, hat eine platten- oder tafelfartige Struktur mit abwechselnd dicken langen und dünnen kurzen Segmenten, so daß einzelne Segmente von diesem "Mehrphasen-Riegel" an den Sollbruchstellen, die die kurzen dünnen Segmente darstellen, abgebrochen und in die Maschine eingegeben werden können. Dieses Prinzip des "riegelförmigen" Formkörperwaschmittels kann auch in anderen geometrischen Formen, beispielsweise senkrecht stehenden Dreiecken, die lediglich an einer ihrer Seiten längsseite miteinander verbunden sind, verwirklicht werden. Hier bietet es sich aus optischen Gründen an, die Dreiecksbasis, die die einzelnen Segmente miteinander verbindet, als eine Phase auszubilden, während die Dreiecksspitze die zweite Phase bildet. Eine unterschiedliche Anfärbung beider Phasen ist in dieser Ausführungsform besonders reizvoll.

Möglich ist es aber auch, daß die verschiedenen Komponenten nicht zu einer einheitlichen Tablette verpreßt werden, sondern daß Formkörper erhalten werden, die mehrere Schichten, also mindestens zwei Schichten, aufweisen. Dabei ist es auch möglich, daß diese verschiedenen Schichten unterschiedliche Lösegeschwindigkeiten aufweisen. Hieraus können vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften der Formkörper resultieren. Falls beispielsweise Komponenten in den Formkörpern enthalten sind, die sich wechselseitig negativ beeinflussen, so ist es möglich, die eine Komponente in der schneller löslichen Schicht zu integrieren und die andere Komponente in eine langsamer lösliche Schicht einzuarbeiten, so daß die erste Komponente bereits abreagiert hat, wenn die zweite in Lösung geht. Der Schichtaufbau der Formkörper kann dabei sowohl stapelartig erfolgen, wobei ein Lösungsvorgang der inneren Schicht(en) an den Kanten des Formkörpers bereits dann erfolgt, wenn die äußeren Schichten noch nicht vollständig gelöst sind, es kann aber auch eine vollständige Umhüllung der inneren Schicht(en) durch die jeweils weiter außen liegende(n) Schicht(en) erreicht werden, was zu einer Verhinderung der frühzeitigen Lösung von Bestandteilen der inneren Schicht(en) führt.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht ein Formkörper aus mindestens drei Schichten, also zwei äußeren und mindestens einer inneren Schicht, wobei mindestens in einer der inneren Schichten ein Peroxy-Bleichmittel enthalten ist, während beim stapelförmigen Formkörper die beiden Deckschichten und beim hülsenförmigen Formkörper die äußersten Schichten jedoch frei von Peroxy-Bleichmittel sind. Weiterhin ist es auch möglich, Peroxy-Bleichmittel und gegebenenfalls vorhandene Bleichaktivatoren und/oder Enzyme räumlich in einem Formkörper voneinander zu trennen. Derartige mehrschichtige Formkörper weisen den Vorteil auf, daß sie nicht nur über eine Einspülkammer oder über eine Dosiervorrichtung, welche in die Waschflotte gegeben wird, eingesetzt werden können; vielmehr ist es in solchen Fällen auch möglich, den Formkörper im direkten Kontakt zu den Textilien in die Maschine zu geben, ohne daß Verfleckungen durch Bleichmittel und dergleichen zu befürchten wären.

#### Beschichtung

Ähnliche Effekte lassen sich auch durch Beschichtung ("coating") einzelner Bestandteile der zu verpressenden Reinigungs- und Waschmittelzusammensetzung oder des gesamten Formkörpers erreichen. Hierzu können die zu beschichtenden Gemische oder Körper beispielsweise mit wäßrigen Lösungen oder Emulsionen oder Schmelzen bedüst werden (Aufsprühen des Coatingmaterials) oder aber über das Verfahren der Schmelzbeschichtung (Eintauchen des Formkörpers in die Schmelze oder Lösung) einen Überzug erhalten. In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind die Reinigungs- und Waschmittelformkörper allerdings nicht mit einem Coating, das den gesamten Formkörper überzieht, beschichtet.

#### Bruchfestigkeit

Nach dem Verpressen weisen die Reinigungs- und Waschmittelformkörper eine hohe Stabilität auf. Die Bruchfestigkeit zylinderförmiger Formkörper kann über die Meßgröße der diametralen Bruchbeanspruchung erfaßt werden. Diese ist bestimmbar nach

$$\sigma = \frac{2P}{\pi D t}$$

- 5 Hierin steht  $\sigma$  für die diametrale Bruchbeanspruchung (diametral fracture stress, DFS) in Pa, P ist die Kraft in N, die zu dem auf den Formkörper ausgeübten Druck führt, der den Bruch des Formkörpers verursacht, D ist der Formkörperdurchmesser in Meter und t ist die Höhe der Formkörper.

#### Relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit

10

Unabhängig vom Verwendungszweck der Formkörper ist es erfindungsgemäß bevorzugt, daß der bzw. die Reinigungs- und Waschmittelformkörper eine relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit von weniger als 30% bei 35°C aufweist/aufweisen.

15

Die relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit der Reinigungs- und Waschmittelformkörper kann dabei nach gängigen Methoden bestimmt werden, wobei im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen folgende Vorgehensweise gewählt wurde: Ein wasserundurchlässiges 1-Liter-Gefäß mit einem Deckel, welcher eine verschließbare Öffnung für das Einbringen von Proben aufweist, wurde mit insgesamt 300 g Reinigungs- und Waschmittelformkörpern befüllt und 24 h bei konstant 23°C gehalten, um eine gleichmäßige Temperatur von Gefäß und Substanz zu gewährleisten. Der Wasserdampfdruck im Raum über den Formkörpern kann dann mit einem Hygrometer (Hygrotest 6100, Testoterm Ltd., England) bestimmt werden. Der Wasserdampfdruck wird nun alle 10 Minuten gemessen, bis zwei aufeinanderfolgende Werte keine Abweichung zeigen (Gleichgewichtsfeuchtigkeit). Das o. g. Hygrometer erlaubt eine direkte Anzeige der aufgenommenen Werte in % relativer Feuchtigkeit.

20

#### Verpackung

25

Die erfindungsgemäßen Formkörper können einzeln oder zu zweit oder mehreren mit einem Verpackungssystem kombiniert werden. Der Begriff "Verpackungssystem" kennzeichnet dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung immer die Primärverpackung der Formkörper, d. h. die Verpackung, die an ihrer Innenseite direkt mit der Formkörperoberfläche in Kontakt ist.

30

Die Kombinationen aus Reinigungs- und Waschmittelformkörper und Verpackungssystem können selbstverständlich ihrerseits in Sekundärverpackungen, beispielsweise Kartonagen oder Trays, verpackt werden, wobei an die Sekundärverpackung keine weiteren Anforderungen gestellt werden müssen, so daß hier alle üblichen Materialien und Systeme eingesetzt werden können. Die Sekundärverpackung ist demnach möglich und im Rahmen der gewerblichen Anwendung üblich, aber nicht notwendig.

35

#### Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate

40

Das Verpackungssystem der Kombination aus Reinigungs- und Waschmittelformkörper(n) und Verpackungssystem weist bevorzugt eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von 0,1 g/m<sup>2</sup>/Tag bis weniger als 20 g/m<sup>2</sup>/Tag auf, wenn das Verpackungssystem bei 23°C und einer relativen Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% gelagert wird. Die genannten Temperatur- und Feuchtigkeitsbedingungen sind die Prüfbedingungen, die in der DIN-Norm 53122 genannt werden, wobei laut DIN 53122 minimale Abweichungen zulässig sind (23 ± 1°C, 85 ± 2% rel. Feuchte). Die Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate eines gegebenen Verpackungssystems bzw. Materials läßt sich nach weiteren Standardmethoden bestimmen und ist beispielsweise auch im ASTM-Standard E-96-53T ("Test for measuring Water Vapor transmission of Materials in Sheet form") und im TAPPI Standard T464 m-45 ("Water Vapor Permeability of Sheet Materials at high temperature an Humidity") beschrieben. Das Meßprinzip gängiger Verfahren beruht dabei auf der Wasseraufnahme von wasserfreiem Calciumchlorid, welches in einem Behälter in der entsprechenden Atmosphäre gelagert wird, wobei der Behälter an der Oberseite mit dem zu testenden Material verschlossen ist. Aus der Oberfläche des Behälters, die mit dem zu testenden Material verschlossen ist (Permeationsfläche), der Gewichtszunahme des Calciumchlorids und der Expositionszeit läßt sich die Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate nach

50

$$FDDR = \frac{24 \cdot 10000}{A} \cdot \frac{x}{y} \left[ \text{g} / \text{m}^2 / 24 \text{h} \right]$$

55

berechnen, wobei A die Fläche des zu testenden Materials in cm<sup>2</sup>, x die Gewichtszunahme des Calciumchlorids in g und y die Expositionszeit in h bedeutet.

60

Die relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit, oft als "relative Luftfeuchtigkeit" bezeichnet, beträgt bei der Messung der Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate im Rahmen der vorliegenden Erfindung 85% bei 23°C. Die Aufnahmefähigkeit von Luft für Wasserdampf steigt mit der Temperatur bis zu einem jeweiligen Höchstgehalt, dem sogenannten Sättigungsgehalt, an und wird in g/m<sup>3</sup> angegeben. So ist beispielsweise 1 m<sup>3</sup> Luft von 17°C mit 14,4 g Wasserdampf gesättigt, bei einer Temperatur von 11°C liegt eine Sättigung schon mit 10 g Wasserdampf vor. Die relative Luftfeuchtigkeit ist das in Prozent ausgedrückte Verhältnis des tatsächlich vorhandenen Wasserdampf-Gehalts zu dem der herrschenden Temperatur entsprechenden Sättigungs-Gehalt. Enthält beispielsweise Luft von 17°C 12 g/m<sup>3</sup> Wasserdampf, dann ist die relative Luftfeuchtigkeit = (12/14,4) · 100 = 83%. Kühlt man diese Luft ab, dann wird die Sättigung (100% r. L.) beim sogenannten Taupunkt (im Beispiel: 14°C) erreicht, d. h. bei weiterem Abkühlen bildet sich ein Niederschlag in Form von Nebel (Tau). Zur quantitativen Bestimmung der Feuchtigkeit benutzt man Hygrometer und Psychrometer.

65

Die relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% bei 23°C läßt sich beispielsweise in Laborkammern mit Feuchtigkeitskontrolle je nach Gerätetyp auf ± 2% r. L. genau einstellen. Auch über gesättigten Lösungen bestimmter Salze bil-

den sich in geschlossenen Systemen bei gegebener Temperatur konstante und wohldefinierte relative Luftfeuchtigkeiten aus, die auf dem Phasen-Gleichgewicht zwischen Partialdruck des Wassers, gesättigter Lösung und Bodenkörper beruhen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend eine Kombination aus (einem) Reinigungs- und Waschmittelformkörper(n), enthaltend Polyalkylenglykol, und einem den oder die Reinigungs- und Waschmittelformkörper enthaltenden Verpackungssystem, wobei das Verpackungssystem eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von 0,1 g/m<sup>2</sup>/Tag bis weniger als 20 g/m<sup>2</sup>/Tag aufweist, wenn das Verpackungssystem bei 23°C und einer relativen Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% gelagert wird.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Verpackungssysteme weisen eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von 0,5 g/m<sup>2</sup>/Tag bis weniger als 15 g/m<sup>2</sup>/Tag auf.

#### Dosis

Das Verpackungssystem umschließt je nach Ausführungsform einen oder mehrere Reinigungs- und Waschmittelformkörper. Es ist dabei erfindungsgemäß bevorzugt, entweder einen Formkörper derart zu gestalten, daß er eine Anwendungseinheit des Reinigungs- und Waschmittels umfaßt, und diesen Formkörper einzeln zu verpacken, oder die Zahl an Formkörpern in eine Verpackungseinheit einzupacken, die in Summe eine Anwendungseinheit umfaßt.

Unter "einzeln zu verpacken" ist hierbei nicht etwa zu verstehen, daß die Formkörper in physisch getrennten Verpackungen enthalten sein müssen, sondern vielmehr, daß ein Formkörper dem Verpackungssystem entnommen werden kann, ohne daß dabei der oder die übrigen im Verpackungssystem enthaltenen einzeln verpackten Formkörper ebenfalls ausgepackt werden. Eine derartige Einzelverpackung stellt beispielweise die in den nachfolgenden Beispielen beschriebene Blisterverpackung dar. Analoges gilt für die Verpackungseinheit mit mehr als einem Formkörper, die selbstverständlich Bestandteil eines physischen Verbunds mehrerer Verpackungseinheit sein kann, solange jede Verpackungseinheit für sich geöffnet werden kann, während die übrigen Verpackungseinheiten verschlossen bleiben.

Bei einer Solldosierung von 80 g Reinigungs- und Waschmittel, wie sie im Bereich der Waschmittel üblich ist, ist es also erfindungsgemäß möglich, einen 80 g schweren Reinigungs- und Waschmittelformkörper herzustellen und einzeln zu verpacken, es ist erfindungsgemäß aber auch möglich, zwei je 40 g schwere Reinigungs- und Waschmittelformkörper als eine Anwendungseinheit in eine Verpackung einzupacken, um zu einer erfindungsgemäßen Kombination zu gelangen. Dieses Prinzip läßt sich selbstverständlich erweitern, so daß erfindungsgemäß Kombinationen auch drei, vier, fünf oder noch mehr Reinigungs- und Waschmittelformkörper in einer Verpackungseinheit enthalten können.

Selbstverständlich können zwei oder mehr Formkörper in einer Verpackung unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen. Auf diese Weise ist es möglich, bestimmte Komponenten räumlich voneinander zu trennen, um beispielsweise Stabilitätsprobleme zu vermeiden.

#### Material und Form

Das Verpackungssystem kann aus den unterschiedlichsten Materialien bestehen und beliebige äußere Formen annehmen. Aus ökonomischen Gründen und aus Gründen der leichteren Verarbeitbarkeit sind allerdings Verpackungssysteme bevorzugt, bei denen das Verpackungsmaterial ein geringes Gewicht hat, leicht zu verarbeiten und kostengünstig ist.

In erfindungsgemäß bevorzugten Kombinationen, insbesondere Kombinationen mit Reinigungsmittelformkörpern, besteht das Verpackungssystem aus einem Körper mit einer oder mehreren Ausformungen zur Aufnahme je eines oder mehrerer Formkörper und einer den oder die Ausformung verschließenden und den oder die Formkörper darin haltenden Abdeckung. Derartige Verpackungssysteme werden auch als Blister bezeichnet. Der Körper wird vorzugsweise aus transparenter oder nicht transparenter Kunststoffolie, insbesondere aus Polypropylen, hergestellt, deren Dicke vorzugsweise 200 bis 600 µm, insbesondere 300 bis 500 µm, beispielsweise 400 µm, beträgt. Als Abdeckung dient üblicherweise eine, bevorzugt aufgeschweißte, Folie aus Metall, Kunststoff, metallbeschichtetem Kunststoff oder Papier oder wachsbeschichtetem Papier, deren Dicke vorzugsweise 60 bis 200 µm, insbesondere 100 bis 140 µm, beispielsweise 120 µm, beträgt. Als Abdeckfolie eignen sich die handelsüblichen, insbesondere im pharmazeutischen Bereich weit verbreiteten, Peel-, Peel-and-Push- und Push-through-Folien. Ein solches Verpackungssystem wird in den nachfolgenden Beispielen sowie in der EP 0 903 405 A2 (Unilever), auf die in dieser Hinsicht Bezug genommen und deren Inhalt hiermit in diese Anmeldung aufgenommen wird, beschrieben.

In weiteren erfindungsgemäß bevorzugten Kombinationen, insbesondere Kombinationen mit Wasch- und Maschinen-geschirrspülmittelformkörpern, besteht das Verpackungssystem aus einem Sack oder Beutel aus einschichtigem oder laminiertem Papier und/oder Kunststoffolie. Dabei können die Reinigungs- und Waschmittelformkörper unsortiert, d. h. als lose Schüttung, in einen Beutel aus den genannten Materialien gefüllt werden. Es ist aber aus ästhetischen Gründen und zur Sortierung der Kombinationen in Sekundärverpackungen bevorzugt, die Reinigungs- und Waschmittelformkörper einzeln oder zu mehreren sortiert in Säcke oder Beutel zu füllen. Für einzelne Anwendungseinheiten der Reinigungs- und Waschmittelformkörper, die sich in einem Sack oder Beutel befinden, hat sich in der Technik der Begriff "flow pack" eingebürgert. Solche "flow packs" können dann – wiederum vorzugsweise sortiert – optional in Umverpackungen verpackt werden, was die kompakte Angebotsform des Formkörpers unterstreicht. Die bevorzugt als Verpackungssystem einzusetzenden Säcke bzw. Beutel aus einschichtigem oder laminiertem Papier bzw. Kunststoffolie können auf die unterschiedlichste Art und Weise gestaltet werden, beispielsweise als aufgeblähte Beutel ohne Mittelnäht oder als Beutel mit Mittelnäht, welche durch Hitze (Heißverschmelzen), Klebstoffe oder Klebebänder verschlossen werden. Einschichtige Beutel- bzw. Sackmaterialien sind die bekannten Papiere, die gegebenenfalls imprägniert sein können, sowie Kunststoffolien, welche gegebenenfalls coextrudiert sein können. Kunststoffolien, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Verpackungssystem eingesetzt werden können, sind beispielsweise in Hans Dominichinghaus "Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften", 3. Auflage, VDI Verlag, Düsseldorf, 1988, Seite 193, angegeben. Die dort gezeigte Abb. 111 gibt gleichzeitig Anhaltspunkte zur Wasserdampfdurchlässigkeit der genannten Materialien. Im Rahmen der vorliegen-

den Erfindung besonders bevorzugte Kombinationen enthalten als Verpackungssystem einen Sack oder Beutel aus einschichtiger oder laminierter Kunststoffolie mit einer Dicke von 10 bis 200 µm, vorzugsweise von 20 bis 100 µm und insbesondere von 25 bis 50 µm.

- Obwohl es möglich ist, neben den genannten Folien bzw. Papieren auch wachsbeschichtete Papiere in Form von Kartonen als Verpackungssystem für die Reinigungs- und Waschmittelformkörper einzusetzen, ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, wenn das Verpackungssystem keine Kartons aus wachsbeschichtetem Papier umfaßt.

#### Beispiele

- Die erfindungsgemäßen Reinigungs- und Waschmittelformkörper E1 bis E9 sowie die Vergleichsformkörper V1 und V2 wurden wie zuvor beschrieben als 25 g schwere, kreisrunde Scheiben mit einer Dichte von etwa 1,8 g/cm<sup>3</sup> hergestellt und auf ihre Feuchtigkeitsstabilität hin geprüft. Ihre Zusammensetzungen sind mit den ebenfalls bestimmtem Auflösezeiten und Kalklösevermögen in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt.

- Bei den beispielhaften Reinigungs- und Waschmittelformkörpern handelt es sich hinsichtlich Zusammensetzung und Größe um eine als WC-Reiniger geeignete Ausführungsform der Erfindung. Bei den Formkörpern in Tabelle 1 handelt es sich um WC-Reiniger-Tabletten auf Amidoschwefelsäurebasis mit 1 oder 5 Gew.-% bzw. ohne Polyethylenglykol einer Molmasse von 10.000 (PEG 10.000), wobei E1, E2 sowie V1 eine hohe und E3, E4 sowie V2 eine reduzierte Sprudelaktivität und Schaumbildung aufweisen.

Tabelle 1

Gew.-%	E1	E2	V1	E3	E4	V2
PEG 10.000	1	5	—	1	5	—
Amidoschwefelsäure	60	60	60	60	60	60
Citronensäure	5	5	5	5	5	5
Natriumcarbonat	5,48	5,48	5,48	18	12	18
Natriumbicarbonat	24	20	25	—	—	—
Natriumlaurylsulfat	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Natriumperborat · 1H <sub>2</sub> O	2	2	2	2	2	2
Natriumsulfat	—	—	—	11,48	13,48	12,48
Polyvinylpyrrolidon	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Paraffinöl	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Siliciumdioxid	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Parfüm	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Farbstoff	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Kalklösevermögen [mg]	1337	1366	1357	1309	1271	1320
Auflösezeit [min]	6,5	9,5	6	8	8	7

E5 basiert auf Citronensäure und enthält etwa 2,2 Gew.-% PEG 3.350. E6 basiert auf Natriumhydrogensulfat und enthält 0,5 Gew.-% PEG 6.000 sowie u. a. Natriumpercarbonat. E7 basiert auf einer 1 : 1-Mischung aus Amidoschwefel- und Citronensäure und enthält 2 Gew.-% PEG 10.000. E8 basiert auf Amidoschwefelsäure und enthält 5 Gew.-% PEG 3.350 sowie u. a. Natriumpercarbonat und -tripolyphosphat, jedoch kein Polyvinylpyrrolidon.

Tabelle 2

Gew.-%	E5	E6	E7	E8	E9		
					Phase 1	Phase 2	
PEG 10.000	—	—	2	—	1	1	5
PEG 6.000	—	0,5	—	—	—	—	10
PEG 3.350	2,195	—	—	5	—	—	
Amidoschwefelsäure	—	—	32	60	65	50	15
Citronensäure	65	—	32	5,48	5	5	
Natriumhydrogensulfat	—	64	—	—	—	—	
Natriumcarbonat	30	25	6	21	14	18	20
Natriumbicarbonat	—	—	26,5	—	—	—	
Natriumlaurylsulfat	0,1	0,9	0,5	0,3	0,9	0,9	
Magnesiumstearat	2	2,5	—	—	—	—	25
Natriumpercarbonat	—	1	—	2	—	4	
Natriumtripolyphosphat	—	—	—	6	—	—	30
Natriumsulfat	—	4,5	—	—	12,48	19,48	
Polyvinylpyrrolidon	0,5	0,7	0,5	—	0,5	0,5	
Paraffinöl	—	0,5	—	—	0,6	0,6	35
Siliciumdioxid	—	—	0,18	—	0,1	0,1	
Parfüm	0,2	0,4	0,3	0,2	0,4	0,4	
Farbstoff	0,005	—	0,02	0,02	0,02	0,02	40
<b>Kalklösevermögen [mg]</b>	<b>805</b>	<b>886</b>	<b>911</b>	<b>1087</b>	<b>1380</b>		
<b>Auflösezeit [min]</b>	<b>7</b>	<b>8,5</b>	<b>5</b>	<b>4,5</b>	<b>9</b>		45

Bei E9 handelt es sich um einen zweiphasigen Reinigungs- und Waschmittelformkörper, der aus zwei gleichgewichtigen kreisscheibenförmigen Schichten der in Tabelle 2 angegebenen Zusammensetzungen Phase 1 und Phase 2 besteht, von denen nur Phase 2 Bleichmittel enthält. Beide Phasen basieren auf Amidoschwefelsäure und enthalten 1 Gew.-% PEG 10.000. Phase 1 weist jedoch einen größeren Amidoschwefelsäuregehalt auf, während Phase 2 einen größeren Natriumcarbonatgehalt aufweist und zusätzlich Natriumpercarbonat enthält.

#### Kalklösevermögen

Das Lösevermögen für Kalkstein (Calciumcarbonat) wurde jeweils wie folgt bestimmt.

Prüfobjekt war eine Platte aus weißem Carrara-Marmor mit den Abmessungen 75 × 150 × 5 mm. Die Marmorplatten wurden vor dem Versuch mit Ethanol entfettet und unter fließendem Wasser wurden mit Hilfe einer Bürste evtl. Rückstände entfernt. Anschließend wurde die Platte bei 105°C mindestens 1 h bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und nach dem Erkalten auf einer Analysenwaage (Genauigkeit ± 1 mg) ausgewogen.

Von 8 Tabletten wurden 1 l einer 20%igen Lösung mit Leitungswasser angesetzt. Zur Auflösung der Tabletten wurde 10 Min. unter Rühren (Raumtemperatur) gelöst.

950 ml der Reinigerlösung wurden wiederum in ein 1-l-Becherglas (hohe Form) überführt. Vor Versuchsbeginn wurde darauf geachtet, daß die Temperatur der Reinigerlösung zwischen 20 und 23°C betrug. Die Eintauchzeit betrug 10 Min. Anschließend wurde die Testplatte entnommen, unter fließendem Wasser Rückstände abgebürstet und wieder bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Menge an gelöstem Calciumcarbonat wurde durch Differenzwägung bestimmt und ist in den Tabellen als Kalklösevermögen in mg angegeben.

Die erfindungsgemäßen und die vergleichsweisen Formkörper auf Amidoschwefelsäurebasis zeigten vergleichbare

Kalklösevermögen. Das Kalklösevermögen der Formkörper E5 bis E7 mit alternativer Säurebasis war entsprechend der jeweiligen Säurekomponente erwartungsgemäß gering.

#### Auflösezeit

Als Auflösezeit wurde die Zeit bestimmt, innerhalb der sich eine Tablette in dem stehenden Wasservolumen des U-Rohrs einer üblichen Spültoilette von 1 Liter selbständig, d. h. ohne mechanische Einwirkung wie etwa durch einen Rührer, nach visueller Beurteilung vollständig auflöste.

Die erfindungsgemäßen und die vergleichweisen Formkörper zeigten vergleichbare Auflösezeiten.

#### Feuchtigkeitsstabilität

Die Prüfung der Feuchtigkeitsstabilität erfolgte in einer handelsüblichen Verpackung. Je 8 Tabletten befanden sich in Einzelkavernen eines Kunststoff-Tiefziehblisters aus Polypropylen, das vor dem Tiefziehen zum Büster eine Stärke von 400 µm aufwies. Verschlossen wurde der Blister mit einer aufgeschweißten Peel- and Push-Folie (Wandstärke 120 µm) als Deckfolie.

Die verpackten Formkörper wurden unter zwei verschiedenen Bedingungen gelagert.

#### Lagerung I bei 80% r. F.

Die Lagerung erfolgte über einen Zeitraum von 4 Wochen bei einer Temperatur von 30°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 80%.

#### Lagerung II bei über 80% r. F.

Die Lagerung erfolgte über einen Zeitraum von 2 Monaten bei einer Temperatur von 23°C und einer gesättigten Feuchtigkeitsatmosphäre von über 80% r. F. Dazu wurde die Verpackung in einer mit einem Schraubdeckel verschlossenen 2-l-Weithalsflasche gelagert, in der sich ein offenes 250-ml-Glas mit 100 ml Wasser befand.

#### Feuchtigkeitsbelastung der Formkörper

Zur Bestimmung der Feuchtigkeitsbelastung der verpackten Formkörper wurde die Verpackung mit 6 g des Trockenmittels Kieselgel pro Kaverne gefüllt und in einer Anordnung gemäß Lagerung II über einen Zeitraum von 21 Tagen bei 23 und 30°C gelagert.

Bei 23°C wurde innerhalb der 21 Tage eine Feuchtigkeitsmenge von 224 mg Wasser aufgenommen, während es bei 30°C eine Feuchtigkeitsmenge von 938 mg Wasser war. Jede Tablette wird also in der Verpackung pro Tag einer Wassermenge von bis zu etwa 1,3 mg bei einer Lagertemperatur von 23°C und von bis zu etwa 5,6 mg bei einer Lagertemperatur von 30°C ausgesetzt.

#### Lagerergebnisse

Die erfindungsgemäßen Tabletten E1 bis E9 erwiesen sich als feuchtigkeitsstabil. Weder nach Lagerung I noch nach Lagerung II unter verschärften Feuchtigkeitsbedingungen war visuell eine Veränderung der Tabletten oder der Blister-Verpackung feststellbar. Die Tabletten ließen sich unbeeinträchtigt einsetzen.

Die Vergleichstabletten V1 und V2 waren dagegen nicht feuchtigkeitsstabil. Die Tabletten V1 waren nach Lagerung I angequollen, farblich verändert und hatten teilweise mit der Feuchtigkeit unter Gasbildung reagiert, so daß der die Blisterkavernen aufgebläht waren. Nach Lagerung II waren die Tabletten V1 ebenfalls angequollen, die Blisterkavernen aufgebläht und die Tabletten nicht mehr verwendungsfähig. Die Tabletten V2 waren sowohl nach Lagerung I als auch nach Lagerung II farblich verändert und leicht angequollen unter geringer Gasbildung im Blister.

Zusammenfassend zeichneten sich die erfindungsgemäßen Formkörper E1 bis E9 gegenüber den Vergleichsformkörpern V1 und V2 bei vergleichbarem Kalklösevermögen und Auflösezeit durch eine überlegene Feuchtigkeitsstabilität aus.

#### Patentansprüche

1. Verwendung eines oder mehrerer Polyalkylenglykole zur Verbesserung der Feuchtigkeitsstabilität von Reinigungs- und Waschmittelformkörpern.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 0,1 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer Polyalkylenglykole verwendet werden.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Polyalkylenglykole aus der Gruppe der Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Polytetrahydrofurane und Copolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Tetrahydrofuran verwendet werden.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Polyethylenglykole mit einer Molmasse von mindestens 3.000, vorzugsweise 4.000 bis 50.000, insbesondere 6.000 bis 40.000, besonders bevorzugt 8.000 bis 30.000 und äußerst bevorzugt 10.000 bis 20.000, verwendet werden.

5. Reinigungs- und Waschmittelformkörper, enthaltend ein oder mehrere Polyalkylenglykole, ausgenommen Formkörper, die

(i) mit einem Polyethylenglykol der Molmasse 1.500 beschichtete Tensid- und Builderteilchen enthalten oder



- (ii) unter Einsatz von 5 bis 20 Gew.-% eines amorphen übertrockneten Silikats,  
 (iii) unter Einsatz von 1 bis 15 Gew.-% Wasser oder wäßrigen Lösungen oder  
 (iv) durch Kompaktierung einer partikulären Waschmittelzusammensetzung mit einem darin verteilten Bindemittel bei einer Temperatur von mindestens 28°C, aber unterhalb des Schmelzpunktes des Bindemittels von 35 bis 90°C hergestellt werden. 5
6. Formkörper nach dem vorstehenden Formkörperanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß er 0,1 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer Polyalkylenglykole enthält.
7. Formkörper nach einem der vorstehenden Formkörperansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er ein oder mehrere Polyalkylenglykole aus der Gruppe der Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Polytetrahydrofurane und Copolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Tetrahydrofuran enthält. 10
8. Formkörper nach einem der vorstehenden Formkörperansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Polyethylenglykole mit einer Molmasse von Molmasse von mindestens 3.000, vorzugsweise 4.000 bis 50.000, insbesondere 6.000 bis 40.000, besonders bevorzugt 8.000 bis 30.000 und äußerst bevorzugt 10.000 bis 20.000, enthält.
9. Formkörper nach einem der vorstehenden Formkörperansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er ein oder mehrere Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein Brausesystem, insbesondere ein Brausesystem enthaltend Amidoschwefelsäure, Citronensäure und/oder Natriumhydrogensulfat in Kombination mit Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat, enthält. 15
10. Formkörper nach einem der vorstehenden Formkörperansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er ein oder mehrere Tenside, vorzugsweise ein oder mehrere Aniontenside, insbesondere ein oder mehrere Alkylsulfate, enthält. 20
11. Formkörper nach einem der vorstehenden Formkörperansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er ein oder mehrere Bleichmittel, bevorzugt mindestens ein Sauerstoffbleichmittel aus der Gruppe, umfassend Alkaliperborate, Alkalipercarbonate, organische Persäuren und Wasserstoffperoxid, insbesondere aus der Gruppe, umfassend Alkaliperborate und Alkalipercarbonate, besonders bevorzugt Natriumperborat und/oder Natriumpercarbonat, enthält. 25
12. Formkörper nach einem der vorstehenden Formkörperansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er einen oder mehrere Gerüststoffe enthält.
13. Formkörper nach einem der vorstehenden Formkörperansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er einen oder mehrere weitere Inhaltsstoffe aus der Gruppe der Korrosionsinhibitoren, Soil Release-Verbindungen, Enzyme, soil repellents, optischen Aufheller, Farb- und Duftstoffe, antimikrobiellen Wirkstoffe, Füllstoffe, Trenn- bzw. Gleitmittel, Bindemittel, Abpuderungsmittel und antimikrobiellen Wirkstoffe enthält. 30
14. Formkörper nach einem der vorstehenden Formkörperansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er aus zwei oder mehr unterschiedlichen Phasen, vorzugsweise aus zwei oder drei Phasen, insbesondere aus zwei Phasen, besteht.
15. Verfahren zur Herstellung eines Reinigungs- und Waschmittelformkörpers durch Kompaktierung einer teilchenförmigen Reinigungs- bzw. Waschmittelzusammensetzung mit einem oder mehreren darin verteilten Polyalkylenglykolen unterhalb einer Temperatur von 28°C. 35
16. Kombination aus einem oder mehreren Reinigungs- und Waschmittelformkörpern, enthaltend Polyalkylenglykol, und einem den oder die Reinigungs- und Waschmittelformkörper enthaltenden Verpackungssystem, wobei das Verpackungssystem eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von 0,1 g/m<sup>2</sup>/Tag bis weniger als 20 g/m<sup>2</sup>/Tag aufweist, wenn das Verpackungssystem bei 23°C und einer relativen Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% gelagert wird. 40
17. Verwendung eines oder mehrerer Reinigungs- und Waschmittelformkörper nach einem der vorstehenden Formkörperansprüche zum Toilettenreinigen, Entkalken, Reinigen harter Oberflächen, Handgeschirrspülen, Maschinen- 45  
 geschirrspülen, Bleichen, Fleckentfernen, Waschen und/oder Wasserenthärten.

50

55

60

65

- Leerseite -